



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 198 25 371 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

C 07 D 401/06

C 07 D 401/14

C 07 D 471/04

C 07 D 413/14

C 07 D 213/22

C 07 D 219/04

C 07 D 221/10

C 09 K 11/06

C 09 K 9/02

G 09 F 9/30

G 02 F 1/15

G 02 F 1/153

⑯ Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Berneth, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE; Claussen, Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 51379 Leverkusen, DE; Neigl, Ralf, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE; Haarer, Dietrich, Prof. Dipl.-Phys. Dr., 95448 Bayreuth, DE; Schmidt, Stephan C., Dipl.-Phys., 95448 Bayreuth, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 22 60 205 C3
DE 196 31 729 A1
DE 196 31 728 A1
DE 29 52 585 A1
DE 28 10 524 A1
CH 5 85 913 A5
US 49 02 108
US 41 92 581
US 41 66 676
US 40 86 003
EP 04 90 658 A1
EP 00 21 992 A1
WO 97 30 135 A1
WO 97 30 134 A1

JP 1-254664 A., In: Patents Abstracts of Japan, C-673, Jan. 10, 1990, Vol. 14, No. 7;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Elektrochrome Anzeigevorrichtung mit isolierten Zuleitungen

⑯ Elektrochrome Anzeigevorrichtung, bestehend aus einem Paar Glas- oder Kunststoffplatten oder Kunststofffolien, von denen mindestens eine Platte oder Folie oder beide Platten oder Folien auf jeweils einer Seite mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen sind. Wenigstens eine Platte oder Folie und ihre leitfähige Beschichtung sind transparent. Bei wenigstens einer der beiden Platten oder Folien ist die elektrisch leitfähige Schicht in getrennte, einzeln kontaktierte Flächensegmente, die jeweils eine elektrische Zuleitung vom Rand der Vorrichtung aufweisen, aufgeteilt. Die Platten oder Folien sind über einen Dichtungsring auf den Seiten ihrer leitfähigen Beschichtung zusammengefügt. Das Volumen, das aus den beiden Platten oder Folien und dem Dichtungsring gebildet wird, ist mit einem elektrochromen Medium gefüllt. Die elektrischen Zuleitungen zu den Flächensegmenten sind von dem elektrochromen Medium elektrisch isoliert. Verfahren zur Herstellung einer elektrochromen Anzeigevorrichtung, bei dem die Flächensegmente und ihre Zuleitungen zuerst aus einer flächigen, leitfähigen Beschichtung herausgearbeitet werden oder auf die Platten oder Folien aufgebracht werden, und anschließend die elektrisch isolierende Schicht auf die Zuleitungen aufgebracht wird. Betriebsweise einer elektrochromen Anzeigevorrichtung in der die Anzeigevorrichtung mit konstanter, gepulster oder in ihrer Amplitude veränderlicher Gleichspannung oder mit Wechselspannung betrieben wird.

DE 198 25 371 A 1

DE 198 25 371 A 1

DE 198 25 371 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist eine elektrochrome Anzeigevorrichtung mit einzeln kontaktierten Anzeigesegmenten, deren elektrische Zuleitungen vom elektrochromen Medium isoliert sind. Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Anzeigevorrichtung.

5 Elektrochrome Vorrichtungen, die ein elektrochromes System enthalten, sind bereits bekannt. Elektrochrome Systeme verändern unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes ihre spektrale Absorption.

In WO-A 94/23333 werden elektrochrome Materialien verschiedener Bauweise gegenübergestellt, die aber nicht als Anzeigevorrichtungen verwendet werden:

10 Bauweise a: Die elektrochromen Substanzen liegen als Film oder Schicht fest auf den Elektroden (vgl. D. Theis in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A8, S. 622, Verlag Chemie 1987)

Bauweise b: Die elektrochromen Substanzen werden beim Redoxprozeß auf den Elektroden als Schicht abgeschieden (vgl. Ullmann, s. o.). Bauweise c: Die elektrochromen Substanzen bleiben permanent in Lösung.

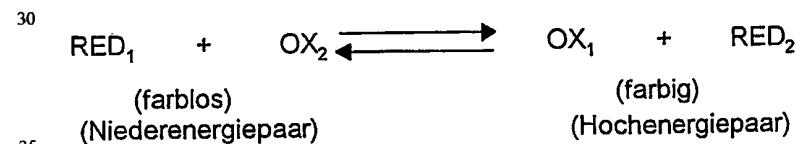
Für Bauweise a) ist als elektrochromes Material das Paar Wolframoxid/Palladiumhydrid das bekannteste.

15 Für Bauweise b) sind Viologene als elektrochrome Substanzen beschrieben worden. Diese Vorrichtungen sind nicht selbstlöschend, das erzeugte Bild bleibt also nach dem Abschalten der Spannung bestehen und kann nur durch Umpolen der Spannung wieder gelöscht werden. Solche Vorrichtungen sind nicht besonders beständig und erlauben keine hohe Zahl an Schaltzyklen.

Zudem sind insbesondere solche mit Wolframoxid/Palladiumhydrid aufgebauten Zellen wegen der Lichtstreuung an diesen elektrochromen Schichten nicht im durchfallenden Licht zu betreiben, sondern lediglich reflektiv.

20 Aus Elektrokhimiya, 13, 32-37 (1977), 13, 404-408, 14, 319-322 (1978), US-A 4 902 108 und US-A 5 140 455 ist ein elektrochromes System dieser letztgenannten Bauweise c) bekannt. In einer elektrochromen Zelle, die aus leitfähig beschichteten Glasplatten aufgebaut ist, ist eine Lösung eines Paares elektrochromer Substanzen in einem inerten Lösungsmittel enthalten.

25 Als Paar von elektrochromen Substanzen wird je eine elektrochemisch reversibel reduzierbare und eine reversibel oxidierbare Substanz verwendet. Beide sind im Grundzustand farblos oder nur schwach gefärbt. Unter Einfluß einer elektrischen Spannung wird die eine Substanz reduziert, die andere oxidiert, wobei beide farbig werden. Nach Abschalten der Spannung bildet sich bei beiden Substanzen der Grundzustand wieder zurück, wobei Entfärbung bzw. Farbaufhellung auftritt.



35 Aus US-A 4 902 108 ist bekannt, daß solche Paare von Redoxsubstanzen geeignet sind, bei denen die reduzierbare Substanz wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen im Cyclischen Voltammogramm und die oxidierbare Substanz entsprechend wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen besitzt.

40 Gemäß WO-A 94/23333 haben derartige Lösungssysteme der Bauweise c) jedoch gravierende Nachteile.

Die Diffusion der elektrochromen Substanzen in der Lösung bedingt unscharfe Farbgrenzen und verursacht einen hohen Stromverbrauch zur Aufrechterhaltung des gefärbten Zustandes, da die gefärbten Substanzen durch Rekombination und Reaktion an der jeweils gegenüberliegenden Elektrode permanent abgebaut werden.

45 Dennoch sind für solche elektrochromen Zellen der Bauweise c) verschiedene Anwendungen beschrieben worden. So können sie beispielsweise als Automobilrückspiegel ausgebildet sein, der bei Nachtfahrt durch Anlegen einer Spannung abgedunkelt werden kann und somit das Blendern durch Scheinwerfer nachfolgender Fahrzeuge verhindert (vgl. z. B. US-A 3 280 701, US-A 4 902 108, EP-A 0 435 689). Weiterhin können solche Zellen auch in Fensterscheiben oder Auto-Sonnendächern eingesetzt werden, wo sie nach Anlegen einer Spannung das Sonnenlicht abdunkeln. Ebenfalls beschrieben ist die Anwendung solcher Vorrichtungen als elektrochrome Anzeigevorrichtungen, beispielsweise in Segment- oder Matrix-Displays mit strukturierten Elektroden (DE 196 31 728).

50 Elektrochrome Vorrichtungen bestehen aus einem Paar Glas- oder Kunststoffscheiben, die jeweils auf einer Seite mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO) versehen sind. Mindestens eine dieser Scheiben ist transparent. Im Falle eines Autospiegels ist eine der Scheiben verspiegelt. Aus diesen Scheiben wird eine Zelle aufgebaut, indem sie mit ihrer einander zugewandten elektrisch leitfähig beschichteten Seite mit einem ringförmigen oder rechteckigen Dichtungsring verbunden, vorzugsweise verklebt werden. Der Dichtungsring stellt einen gleichmäßigen Abstand zwischen den Scheiben her, von beispielsweise 0,01 bis 0,5 mm. Diese Zelle ist mit einem elektrochromen Medium gefüllt. Über die elektrisch leitfähigen Schichten lassen sich die beiden Scheiben getrennt kontaktieren.

55 Bei elektrochromen Anzeigevorrichtungen ist mindestens eine der beiden elektrisch leitfähigen Schichten in einzeln kontaktierte Flächensegmente aufgeteilt, die voneinander elektrisch isoliert sind. Die Kontaktierung dieser Flächensegmente erfolgt über elektrische Leitungen, die jede zu einer Kante der zugehörigen Scheibe führen und dort beispielsweise über Klemmen, Lötstellen, Leitlack oder andere elektrisch leitende Verbindungen an eine Stromquelle angeschlossen sind.

60 Beim Betrieb der elektrochromen Vorrichtung liegt an ausgewählten Flächensegmenten eine Spannung zwischen den elektrisch leitfähig beschichteten Scheiben an, so daß die gewünschte Information durch Färbung des elektrochromen Mediums dargestellt wird. Die Spannung liegt aber gleichermaßen an den Zuleitungen an, mit der Folge, daß auch an diesen eine elektrochrome Reaktion stattfindet und die Zuleitungen sich ebenfalls einfärben. Dies ist unerwünscht, da das durch die Flächensegmente vorgegebene Bild dadurch erheblich gestört wird.

DE 198 25 371 A 1

Aufgabe der Erfindung war die Herstellung einer elektrochromen Anzeigevorrichtung mit einzeln kontaktierten Flächensegmenten, bei der die Stromzuleitungen zu den kontaktierten Flächensegmenten keine Farbreaktion verursachen.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe ist eine elektrochrome Anzeigevorrichtung, bestehend aus einem Paar Glas- oder Kunststoffplatten oder Kunststofffolien, von denen mindestens eine Platte oder Folie, vorzugsweise beide Platten oder Folien, auf jeweils einer Seite mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen sind und von denen wenigstens eine Platte oder Folie und ihre leitfähige Beschichtung transparent sind und von denen die andere verspiegelt sein kann, und von denen wenigstens bei einer der beiden Platten oder Folien die elektrisch leitfähige Schicht in getrennte, einzeln kontaktierte Flächensegmente, die jeweils eine elektrische Zuleitung von einer Kante der zugehörigen Platte oder Folie aufweisen, aufgeteilt ist, wobei die Platten oder Folien über einen Dichtungsring auf den Seiten ihrer leitfähigen Beschichtung zusammengefügt sind, und das Volumen, gebildet aus den beiden Platten oder Folien und dem Dichtungsring, mit einem elektrochromen Medium gefüllt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrischen Zuleitungen zu den Flächensegmenten von dem elektrochromen Medium elektrisch isoliert sind.

Diese Isolierung kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß die elektrischen Zuleitungen zu den Flächen mit einer elektrisch isolierenden Schicht überzogen sind.

Als elektrisch leitfähige Beschichtungen auf den Glasplatten oder Kunststoffplatten oder Kunststofffolien, aus denen die elektrochrome Anzeigevorrichtung aufgebaut ist, kommen alle elektrisch leitfähigen Materialien in Frage. Die mindestens eine transparente Platte oder Folie muß jedoch eine leitfähige Beschichtung aufweisen, die selbst transparent ist.

Geeignete, vorzugsweise transparente Materialien sind beispielsweise Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon- oder Fluor-dotiertes Zinnoxid, Antimon- oder Aluminium-dotiertes Zinkoxid, Zinnoxid oder leitfähige organische Polymere wie beispielsweise gegebenenfalls substituierte Polythienyle, Polypyrrrole, Polyaniline, Polyacetylen. Man erhält so eine transmissive elektrochrome Vorrichtung, die im durchfallenden Licht betrachtet werden kann.

Eine der Platten oder Folien kann aber auch metallisch, vorzugsweise nicht transparent, elektrisch leitfähig beschichtet sein. Geeignete Materialien sind Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Aluminium, Palladium oder Rhodium oder auch Palladium auf Chrom oder Rhodium auf Chrom oder auch andere Metallkombinationen. Man erhält so in der Regel eine reflektierende elektrochrome Vorrichtung.

Solche Verspiegelungsmaterialien können auch auf die nicht leitfähig beschichtete Seite einer der oben beschriebenen transparenten und transparent leitfähig beschichteten Platten oder Folien aufgebracht sein. In diesem Fall dient die Metallschicht nicht als Leiter, sondern nur als Reflektor. Auch so erhält man eine reflektierende elektrochrome Vorrichtung.

Diese Materialien können aber auch gemischt eingesetzt werden, z. B. ein Gitter aus einem metallischen Leiter, das mit beispielsweise einer ITO-Schicht überzogen ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektrochromen Anzeigevorrichtung ist eine solche, bei der die Flächensegmente und die elektrischen Zuleitungen aus dem gleichen elektrisch leitfähigen Material bestehen.

Solche Materialien können beispielsweise alle oben aufgeführten transparenten und nicht transparenten leitfähigen Materialien sein, z. B. ITO oder Gold, Chrom oder gemischte Materialien wie die Kombination eines metallischen Gitters mit beispielsweise ITO.

Eine ebenfalls bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektrochromen Anzeigevorrichtung ist eine solche, bei der die Flächensegmente und die elektrischen Zuleitungen aus verschiedenem elektrisch leitfähigem Material bestehen.

In diesem Fall bestehen beispielsweise die Flächensegmente aus einem der oben aufgeführten transparenten Materialien, z. B. ITO, und die Zuleitungen aus einem Material besonders guter Leitfähigkeit. Dabei kann es sich um metallische Zuleitungen, z. B. Gold, Palladium oder um kombinierte Zuleitungen aus einem Material wie z. B. ITO und einem metallischen Leiter, z. B. Gold, in Form von Drähten oder Gittern handeln.

Die Flächensegmente und ihre Zuleitungen werden zuerst aus einer flächigen leitfähigen Beschichtung auf Glas- oder Kunststoffplatten oder Folien herausgearbeitet oder auf die Glas- oder Kunststoffplatten oder Folien aufgebracht. Anschließend wird die elektrisch isolierende Schicht auf die Zuleitungen aufgebracht.

Die Herausarbeitung der Flächensegmente und Zuleitungen kann durch mechanisches Entfernen der leitfähigen Schicht beispielsweise durch Ritzten, Kratzen, Schaben oder Fräsen oder auf chemischem Wege beispielsweise durch Ätzen mittels beispielsweise einer salzauren Lösung von FeCl_2 und SnCl_2 oder anderen Agenzien wie HNO_3 erfolgen. Diese Entfernung der leitfähigen Schicht kann über Masken, z. B. solchen aus Photolack, örtlich gesteuert werden. Es können aber auch die elektrisch getrennten Flächensegmente und Zuleitungen durch gezieltes, z. B. mittels Masken, Aufbringen, z. B. Sputtern oder Drucken, der leitfähigen Schicht hergestellt werden. Alle diese eben beschriebenen Techniken sind im allgemeinen aus der Herstellung von Flüssigkristalldisplays (LCD) bekannt.

Als erfindungsgemäße elektrisch isolierende Schicht wird eine organische, makromolekulare Verbindung oder eine anorganische Verbindung verwendet. Bevorzugte organische Verbindungen sind Klebstoffe und Lacke.

In den aus dem Stand der Technik bekannten elektrochromen Medien sind solche Paare von Redoxsubstanzen enthalten, die nach Reduktion bzw. Oxidation farbige Radikale, Kationradikale oder Anionradikale bilden, die chemisch reaktiv sind. Wie beispielsweise aus Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980) bekannt ist, können solche Radikal(ionen) empfindlich gegenüber Elektrophilen oder Nukleophilen oder auch Radikalen sein. Es muß deshalb zum Erreichen einer hohen Stabilität einer elektrochromen Vorrichtung, die ein solches elektrochromes Medium enthält, das mehrere tausend Schaltzyklen überstehen soll, dafür gesorgt werden, daß das elektrochrome Medium absolut frei von Elektrophilen, z. B. Protonen, Nukleophilen und Sauerstoff ist. Weiterhin muß dafür gesorgt werden, daß sich solche reaktiven Spezies nicht durch elektrochemische Prozesse an den Elektroden während des Betriebs der elektrochromen Vorrichtung bilden.

Aber auch die elektrisch isolierende Schicht auf den Zuleitungen der elektrochromen Zelle muß so beschaffen sein, daß sie keine reaktiven Bestandteile enthält, abspaltet oder in Kontakt mit dem elektrochromen System bildet, die mit den elektrochromen Substanzen oder den aus ihnen elektrochemisch gebildeten Spezies wie den eben genannten radikalischen oder radikalionischen Spezies oder den elektrochemisch gebildeten oder im Gleichgewicht immer vorhandenen doppelt reduzierten oder doppelt oxidierten Spezies reagieren.

DE 198 25 371 A 1

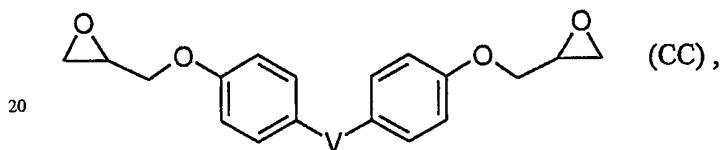
Geeignete Klebstoffe und Lacke sind Epoxi- und Acrylat-Systeme.

Epoxikleber sind beispielsweise aus J. W. Muskopf, S. B. McCollister in Ullmann's Encyclopedia of Organic Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5th edition, Vol. A 9, S. 547 ff, 1987 bekannt. Die Aushärtung kann nach einem anionischen oder kationischen Mechanismus erfolgen.

5 Acrylat-Kleber sind beispielsweise aus W. Dierichs et al. in Ullmann's Encyclopedia of the Technical Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 4. Auflage, Band 14, S. 233 ff, 1977 bekannt. Die Aushärtung erfolgt nach einem radikalischen Mechanismus, der durch Ultraviolet-Strahlung mit Hilfe von zugesetzten Photoinitiatorien gestartet werden kann.

Der erfundungsgemäße Epoxi-Kleber zur elektrischen Isolierung der Zuleitungen ist ein Zweikomponenten- oder Einkomponentenkleber. Bevorzugt handelt es sich um einen Zweikomponenten-Epoxi-Kleber, bei dem beispielsweise die 10 eine Komponente eine epoxidische Verbindung enthält und die andere Komponente eine aminische, anhydridische oder Lewis-Säure- oder Lewis-Base-Verbindung enthält oder um einen Einkomponenten-Epoxi-Kleber, der beispielsweise eine epoxidische Verbindung und eine verkappte Lewis- oder Brønsted-Säure- oder Lewis- oder Brønsted-Base-Verbindung enthält, die unter Wärme- oder Lichteinwirkung eine Lewis- oder Brønsted-Säure- oder Lewis- oder Brønsted-Base-Verbindung freisetzt.

15 Besonders bevorzugt handelt es sich bei der epoxidischen Komponente um ein Epoxid der Formel



worin

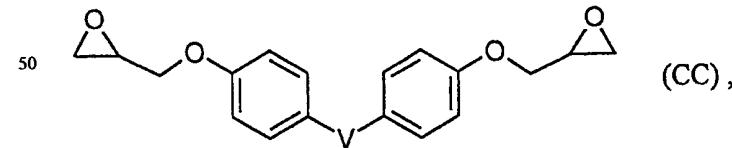
25 V für eine Brücke steht, die ebenfalls Epoxi-Gruppen tragen kann, und die aminische Komponente ein primäres oder sekundäres aliphatisches, cycloaliphatisches, aromatisches, araliphatisches oder heterocyclisches, mindestens bifunktionelles Amin ist und die Lewis-Säure-Verbindung, die in verkappter Form vorliegt, ein Nichtmetallhalogenid ist und die Brønsted-Säure-Verbindung, die in verkappter Form vorliegt, eine starke Protonensäure ist, die sich von Nichtmetallhalogeniden ableitet.

30 Solche Nichtmetallhalogenide sind beispielsweise Bortrifluorid, Bortrichlorid, Phosphorpentafluorid, Arsenpentafluorid, Arsenpentachlorid, Antimonpentafluorid oder Antimonpentachlorid. Die davon abgeleiteten Protonensäuren sind beispielsweise HBF_4 , HBCl_4 , HPF_6 , HAsF_6 , HAsCl_6 , HSbF_6 , HSbCl_6 . Verkappte Nichtmetallhalogenide sind beispielsweise Addukte von Aminen an diese Nichtmetallhalogenide, beispielsweise $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ usw. Solche Verbindungen spalten thermisch die Nichtmetallhalogenide ab. Auch Tetrafluorborate von aromatischen oder heterocyclischen Diazoniumsalzen sind verkappte Nichtmetallhalogenide. Sie spalten photochemisch BF_3 ab. Diaryliodonium oder Triarylsulfoniumsalze mit Anionen der oben genannten Protonensäuren, z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$, spalten photochemisch in die entsprechenden Protonensäuren, z. B. HPF_6 , auf. Solche verkappten Produkte sind beispielsweise aus R. S. Bauer in R. W. Tess, G. W. Poehlein (eds.) Applied Polymer Science, 2nd ed., ACS Symposium Series 285, ACS Washington, 1985, S. 931–961 bekannt.

40 Diese Kleber können zusätzlich auch noch andere Komponenten enthalten wie beispielsweise Glycidylester oder Glycidylether, Phenole oder Alkohole sowie im Falle der photochemisch härtbaren auch Peroxide oder Ferrocen. Beispiele sind Glycidylneodecanoat, Hexandiol-glycidylether, Phenol, Benzylalkohol, Cumolhydroperoxid.

45 Erfundungsgemäße Acrylat-Kleber für die elektrische Isolierung der Zuleitungen bestehen bevorzugt aus einer Bis- und einer Tris-Acrylatkomponente, denen ein Photoinitiator zugemischt ist, der unter Lichteinwirkung im UV- oder daran benachbarten blauen Spektralbereich Radikale freisetzt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der epoxidischen Komponente um ein Epoxid der Formel

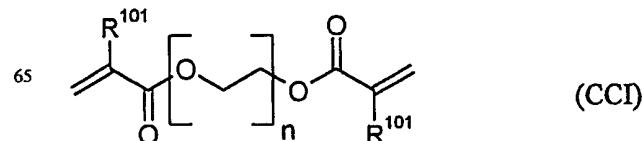


55 worin

V für eine Brücke steht, die ebenfalls Epoxi-Gruppen tragen kann, und bei der Lewis-Säure-Verbindung, die in verkappter Form vorliegt, um ein Nichtmetallhalogenid und bei der Brønsted-Säure-Verbindung, die in verkappter Form vorliegt, um eine starke Protonensäure, die sich von Nichtmetallhalogeniden ableitet.

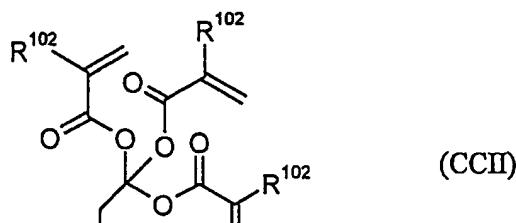
60 Lewis- und Brønsted-Säuren und ihre verkappten Formen sind oben näher beschrieben.

Ebenfalls besonders bevorzugt handelt es sich bei der Acrylatmischung um Verbindungen der Formeln



worin

n für eine ganze Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 steht und
 R¹⁰¹ für Wasserstoff oder Methyl steht und



5

10

15

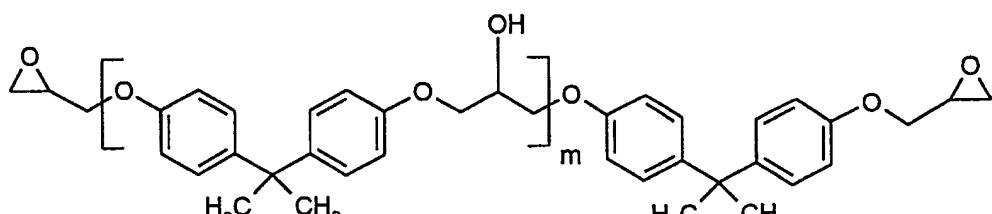
worin

R¹⁰² für Wasserstoff oder Methyl steht.

Die Zusammensetzung der Acrylatmischung aus (CCI) und (CCII) liegt besonders bevorzugt im Bereich (Teile an CCI)/(Teile an CCII) = 1 bis 5.

Bei den Photoinitiatoren handelt es sich besonders bevorzugt um Verbindungen auf der Basis von Benzophenon-Derivaten oder Thioxanthonen, die bei der Photolyse Radikale liefern. Besonders bevorzugt werden hierbei Photoinitiatoren für die UV-Härtung verwendet, so z. B. Irgacure® 651 (Ciba-Geigy), Darocur® 1116, Darocur® 1173, Darocur® 1664, Darocur® 2273, Darocur® 4043 (alle von E. Merck, Darmstadt). Der besonders bevorzugte Konzentrationsbereich dieser Photoinitiatoren liegt im Bereich 0,01 bis 5 Gew.-%.

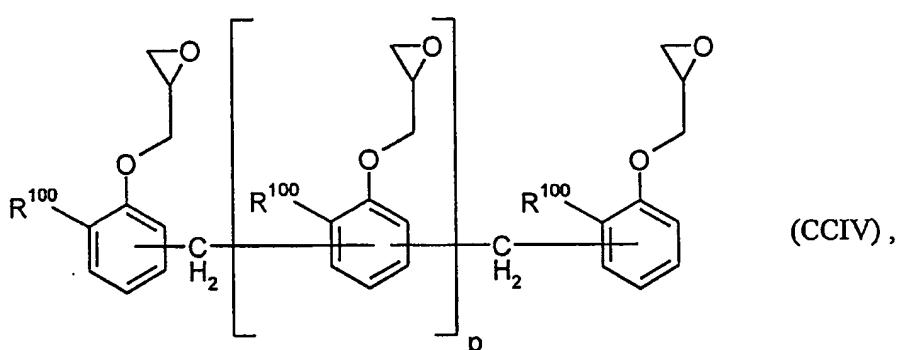
Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei der epoxidischen Komponente des erfindungsgemäßen Epoxi-Klebers um ein Epoxid der Formel



30

35

40



45

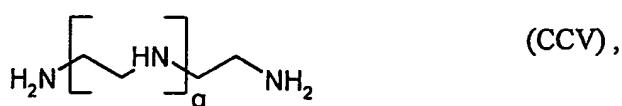
50

55

worin

m und p unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 5 stehen und
 R¹⁰⁰ für Wasserstoff oder Methyl steht

und bei der aminischen Komponente um ein aliphatisches Polyamin der Formel



60

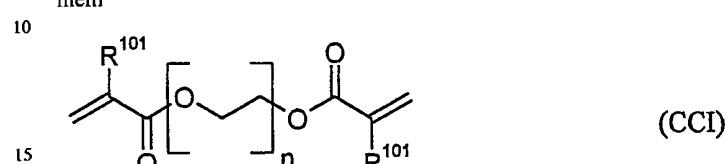
65

worin

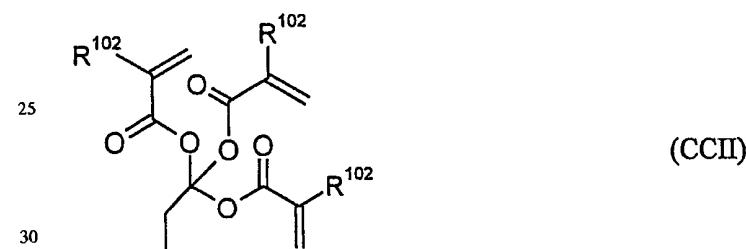
q für eine ganze Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 steht, oder
 um ein araliphatisches Amin wie α,α' -Diamino-m- oder -p-xylol oder

um Polyaminoimidazolin oder
um ein aromatisches Amin wie Bis-(4-aminophenyl)methan oder Bis-(4-aminophenyl)sulfon
und bei der verkappten Lewis-Säure-Verbindung um ein Addukt von Bortrifluorid an sekundäre Amine wie $\text{BF}_3\text{-}$
5 $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ oder um ein Diazoniumsalz wie $\text{Ar-N}_2^+\text{BF}_4^-$ oder bei der verkappten Brønsted-Säure-Verbindung um ein
Iodoniumsalz wie $(\text{Ar})_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ oder $(\text{Ar})_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ oder um ein Sulfoniumsalz wie $(\text{Ar})_3\text{S}^+\text{BF}_4^-$ oder $(\text{Ar})_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$,
worin

Ar für einen aromatischen Rest, vorzugsweise Phenyl, steht.
Ebenfalls ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den Acrylaten um eine Mischung aus Verbindungen der For-
10 meln



worin
n für eine ganze Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 steht und
20 R^{101} für Wasserstoff oder Methyl steht und



worin
35 R^{102} für Wasserstoff oder Methyl steht.
Die Zusammensetzung der Acrylatmischung aus (CC1) und (CCII) liegt ganz besonders bevorzugt im Bereich (Teile
an CC1)/(Teile an CCII) = 1 bis 2.

Bei den Photoinitiatoren handelt es sich ganz besonders bevorzugt um Verbindungen auf der Basis von Benzophenon-
Derivaten oder Thioxanthonen, die bei der Photolyse Radikale liefern. Ganz besonders bevorzugt werden hierbei Photo-
40 toinitiatoren für die UV-Härtung verwendet, so z. B. ganz besonders Darocur® 1173 (E. Merck, Darmstadt) und Irgacu-
re® 651 (Ciba-Geigy). Der ganz besonders bevorzugte Konzentrationsbereich dieser Photoinitiatoren liegt im Bereich
0,1 bis 3 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugte thermisch härtende Epoxikleber enthalten Epoxide der Formel (CCIII),
worin
m für 2 bis 5 steht,
45 und Amine der Formel (CCV),
worin
q für 2 bis 4 steht,
sowie α,α' -Diamino-m-xylol oder Mischungen davon sowie gegebenenfalls weitere epoxidische Verbindungen wie Gly-
cidylester, beispielsweise Glycidyl-neodecanoat und/oder Glycidylether, beispielsweise Hexandiolglycidylether.
50 Insbesondere bevorzugte photochemisch oder photochemisch initiiert härtende Epoxikleber enthalten Epoxide der
Formel (CCIII),
worin
m für 2 bis 5 steht,
55 und als verkappte Lewis-Säure-Verbindung ein Diazoniumsalz wie $\text{Ar-N}_2^+\text{BF}_4^-$ oder als verkappte Brønsted-Säure-Ver-
bindung ein Iodoniumsalz wie $(\text{Ar})_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ oder $(\text{Ar})_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ oder um ein Sulfoniumsalz wie $(\text{Ar})_3\text{S}^+\text{BF}_4^-$ oder
 $(\text{Ar})_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$,
worin

Ar für einen aromatischen Rest, vorzugsweise Phenyl, steht.
Insbesondere bevorzugte photochemisch härtende Acrylat-Kleber enthalten Acrylate der Formeln (CC1),
60 worin
n für 5 bis 10 steht und
 R^{101} für Wasserstoff steht und
(CC1),
worin
65 R^{102} für Wasserstoff steht.
Die insbesonders bevorzugte Zusammensetzung der Acrylatmischung aus (CC1) und (CCII) liegt bei (Teile an CC1)/
(Teile an CCII) = 5/3.
Der insbesonders bevorzugte Photoinitiator Darocur® 1173 (E. Merck, Darmstadt) wird dabei in einer Konzentration

von 0,5 Gew.-% eingesetzt.

Die Aushärtung der Klebstoffe hängt von ihrer chemischen Zusammensetzung ab.

Thermisch härtbare Epoxikleber auf Basis von Epoxiden der Formel (CCIII),

worin

m für 2 bis 5 steht,

und Aminen der Formel (CCV),

worin

q für 2 bis 4 steht,

sowie α,α' -Diamino-m-xylol oder Mischungen davon sowie gegebenenfalls weiterer epoxidischer Verbindungen wie Glycidylester, beispielsweise Glycidyl-neodecanoat werden beispielsweise ausgehärtet bei Temperaturen von 90 bis 170°C, vorzugsweise 110 bis 150°C über einen Zeitraum von beispielsweise 5 bis 60 min, vorzugsweise 10 bis 30 min.

Photochemisch oder photochemisch initiiert härtende Epoxikleber auf Basis von Epoxiden der Formel (CCIII),

worin

m für 2 bis 5 steht,

und einer verkappten Lewis-Säure, beispielsweise $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{BF}_4^-$, oder einer verkappten Brønsted-Säure-Verbindung, beispielsweise $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$, werden durch sichtbares oder UV-Licht entweder komplett ausgehärtet oder vorteilhafter durch sichtbares oder UV-Licht nur initiiert, wobei der Kleber nicht aushärtet, und dann bei Raumtemperatur oder höherer Temperatur, beispielsweise bei 30 bis 150°C, vorzugsweise bei 70 bis 130°C ausgehärtet. Die Aushärtezeit hängt von der Temperatur ab. So kann sie bei Raumtemperatur beispielsweise 10 bis 24 h betragen, bei 110°C aber nur 10 bis 30 min. Für die Belichtung kann eine UV-Lampe, eine Blitzlampe oder eventuell auch Tageslicht oder das Licht von Tageslichtlampen verwendet werden.

In so ausgehärteten Klebern sind die Kleberbestandteile, insbesondere die epoxidischen und aminischen Bestandteile so fest und vollständig in das makromolekulare Gefüge eingebaut, daß sie nicht mehr mit dem erfindungsgemäßen elektrochromen Medium oder den durch Reduktion oder Oxidation gebildeten Spezies reagieren können. Die Verklebungen sind auch so fest, daß sie thermische Belastungen beispielsweise zwischen -40 und +105°C problemlos überstehen und auch in diesem Temperaturbereich nicht von der erfindungsgemäßen elektrochromen Flüssigkeit angelöst, aufgequollen oder unterwandert werden.

Photochemisch härtbare Acrylat-Kleber auf Basis von Acrylaten der Formeln (CC),

worin

n für 5 bis 15 steht und

R^{101} für Wasserstoff steht und

(CCII),

worin

R^{102} für Wasserstoff steht

mit einer Zusammensetzung der Acrylatmischung (Teile an CC)/(Teile an CCII) = 5/3 und einer Photoinitiatorkonzentration an Darocur® 1173 von 0,5 Gew.-% werden durch UV-Licht einer geeigneten Lampe bei Raumtemperatur vollständig ausgehärtet.

So ausgehärtete Klebungen überstehen thermische Belastungen beispielsweise zwischen -40 und +105°C problemlos und werden auch nicht in diesem Temperaturbereich von der erfindungsgemäßen elektrochromen Flüssigkeit angelöst, aufgequollen oder unterwandert.

Die oben beschriebenen Klebstoffe werden auf die Zuleitungen aufgetragen, beispielsweise aufgerakelt oder aufgedruckt, und dann wie oben beschrieben ausgehärtet. Dabei können aber auch die nicht leitfähig beschichteten Bereiche der Platten oder Folien teilweise oder vollständig ebenfalls mit diesem Klebstoff bedeckt sein.

Bei den fotohärtbaren Klebstoffen kann auch anders vorgegangen werden: Sie werden flächig auf die leitfähig beschichtete und in Flächensegmente und Zuleitungen aufgeteilte Seiten der Platten oder Folien aufgetragen. Anschließend werden durch eine Maske die Zuleitungen belichtet. Dabei härtet der Klebstoff an diesen Stellen aus. Anschließend wird der nicht ausgehärtete Klebstoff von den unbelichteten Stellen entfernt, z. B. durch ein geeignetes Lösungsmittel. Auch bei dieser Vorgehensweise können die nicht leitfähig beschichteten Bereiche der Platten oder Folien teilweise oder vollständig belichtet und somit mit ausgehärtetem Klebstoff abgedeckt werden.

Als elektrisch isolierende Schicht kann auch eine anorganische Verbindung eingesetzt werden. Solche anorganischen Schichten werden auf die Zuleitungen aufgebracht, beispielsweise durch Bedrucken, Sputtern oder ähnliche Techniken. Sie können auch aus Vorprodukten, die auf die Zuleitungen aufgebracht wurden, erzeugt werden, beispielsweise durch Thermolyse oder Oxidation.

Geeignete anorganische isolierende Verbindungen sind Oxide, beispielsweise Siliciumoxid. Solche Oxide werden beispielsweise aufgebracht durch Sputtern. Typische Schichtdicken für solche Oxide sind beispielsweise 10 bis 5000 nm, vorzugsweise 20 bis 1000 nm.

Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung enthält im elektrochromen Medium mindestens ein Paar von Redoxsubstanzen OX_2 und RED_1 , von denen eine reduzierbar und die andere oxidierbar ist, wobei beide farblos oder nur schwach gefärbt sind und nach Anlegen einer Spannung an die elektrochrome Vorrichtung die eine Substanz reduziert und die andere oxidiert wird, wobei wenigstens eine farbig wird und nach Abschalten der Spannung sich die beiden ursprünglichen Redoxsubstanzen wieder zurückbilden und die elektrochrome Vorrichtung sich entfärbt.

Es ist jedoch auch der umgekehrte Fall gemeint, nämlich daß wenigstens eine der beiden elektrochromen Substanzen gefärbt ist und durch Reduktion oder Oxidation an der Kathode bzw. Anode farblos oder andersfarbig wird.

Geeignete elektrochrome Substanzen sind bekannt, z. B. aus D. Theis in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A8, S. 622, Verlag Chemie 1987, US-A 4 902 108, WO 97/30 134 und 97/30 135.

Bevorzugt sind solche elektrochrome Medien, die die elektrochromen Substanzen in Lösung, in Gelen oder in festen Schichten enthalten, besonders bevorzugt sind Lösungen und Gele.

Bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtungen, in denen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

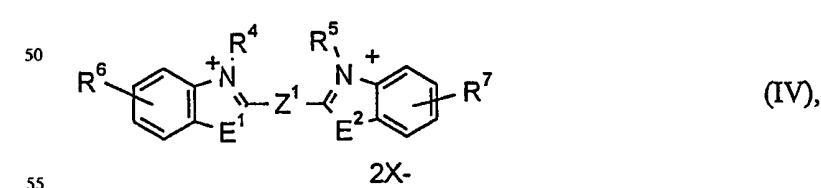
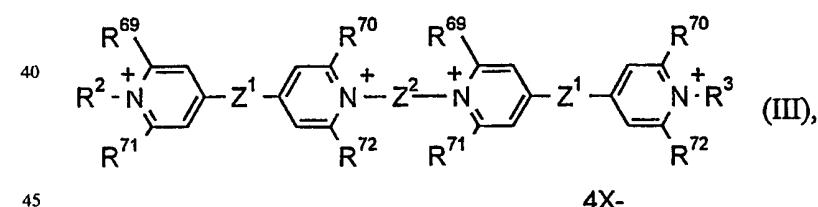
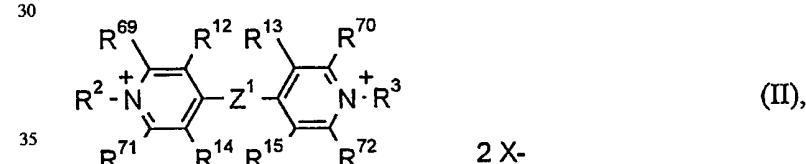
65

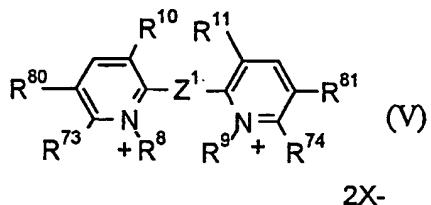
a) die reduzierbare Substanz mindestens eine, vorzugsweise wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen im cyclischen Voltammogramm und die oxidierbare Substanz entsprechend mindestens eine, vorzugsweise wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen besitzen, oder
 5 b) die reduzierbare Substanz und die oxidierbare Substanz über eine Brücke B kovalent aneinander gebunden sind, oder
 c) als reduzierbare und/oder oxidierbare Substanz solche ausgewählt sind, bei denen der reversible Übergang zwischen der oxidierbaren Form und der reduzierbaren Form oder umgekehrt mit dem Bruch bzw. dem Aufbau einer σ -Bindung verbunden ist, oder
 10 d) die reduzierbare Substanz und/oder die oxidierbare Substanz Metallsalze oder Metallkomplexe sind von solchen Metallen, die in mindestens zwei Oxidationsstufen existieren, oder
 e) die reduzierbare und/oder oxidierbare Substanz Oligo- und Polymere sind, die mindestens eines der genannten Redoxsysteme, aber auch Paare solcher Redoxsysteme, wie sie unter a) bis d) definiert sind, enthalten, oder
 15 f) als reduzierbare und/oder oxidierbare Substanz Mischungen der in a) bis e) beschriebenen Substanzen eingesetzt werden, vorausgesetzt diese Mischungen enthalten mindestens ein reduzierbares und mindestens ein oxidierbares Redoxsystem.

Durch Auswahl der elektrochromen Verbindungen RED_1 und OX_2 und/oder Mischungen davon lassen sich beliebige monochrome Farbtöne einstellen. Für eine polychrome Farbdarstellung können zwei oder mehrere solcher elektrochromer Vorrichtungen flächig aufeinander gelegt werden, wobei jede dieser Vorrichtungen einen anderen Farbton erzeugen kann. Vorzugsweise wird ein solcher Stapel so aufgebaut, daß die sich berührenden Vorrichtungen eine lichtdurchlässige Platte gemeinsam haben, die dann auch auf beiden Seiten leitfähig beschichtet ist und je nach Ausführung in Segmente unterteilt ist. Beispielsweise besteht dann ein Stapel aus drei elektrochromen Vorrichtungen aus mindestens vier Platten. Durch Einschalten von Segmenten in verschiedenen dieser gestapelten Vorrichtungen lassen sich mehrfarbige Anzeigen realisieren. Werden hintereinander liegende Segmente verschiedener solcher Vorrichtungen eingeschaltet, erhält man 25 Mischfarben. So lassen sich im Rahmen einer Trichromie beliebige Farben darstellen, also beispielsweise bunte Bilder.

Im Sinne der Erfindung geeignete OX_2 und RED_1 sind solche Substanzen, die bei ihrer Reduktion bzw. Oxidation an der Kathode bzw. Anode in dem genannten Lösungsmittel Produkte RED_2 und OX_1 liefern, die keine chemische Folgereaktion eingehen, sondern komplett wieder zu OX_2 und RED_1 oxidiert bzw. reduziert werden können.

Geeignete reduzierbare Substanzen OX_2 sind beispielsweise

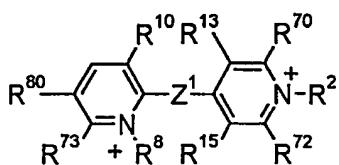




5



10

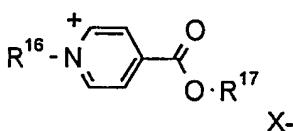


15



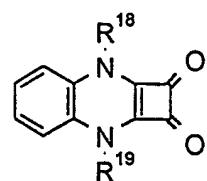
(IIa)

20



(VI,

25



(VII),

35

30

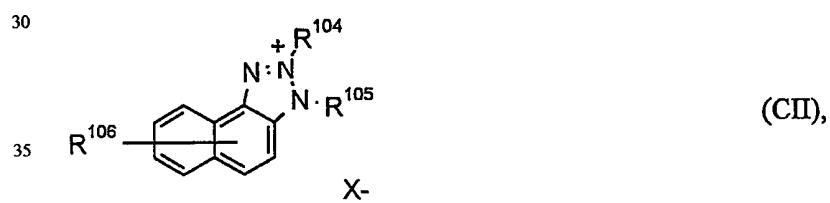
45

50

55

60

65



worin

R² bis R⁵, R⁸, R⁹, R¹⁶ bis R¹⁹ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten oder

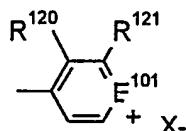
60 R⁴, R⁵ bzw. R⁸, R⁹ gemeinsam eine -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃-Brücke bilden können, R⁶, R⁷ und R²² bis R²⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonyl bedeuten oder

R²², R²³ und/oder R²⁴; R²⁵ eine -CH=CH-CH=CH-Brücke bilden können, R¹⁰, R¹¹, R¹³, R¹², R¹³ und R¹⁴; R¹⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -CH=CH-Brücke bedeuten,

65 R²⁰ und R²¹ unabhängig voneinander O, N-CN, C(CN)₂ oder N-C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten, R²⁶ und R²⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten,

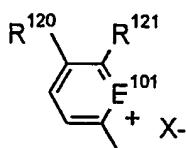
DE 198 25 371 A 1

R^{69} bis R^{74} , R^{80} und R^{81} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten oder
 R^{69} , R^{12} , R^{70} , R^{13} , R^{73} , R^{80} und/oder R^{74} ; R^{81} gemeinsam eine $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden,
 E^1 und E^2 unabhängig voneinander O, S, NR^1 oder $C(CH_3)_2$ bedeuten oder
 E^1 und E^2 gemeinsam eine $-N-(CH_2)_2-N$ -Brücke bilden,
 R^1 C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeutet, 5
 Z^1 eine direkte Bindung, $-CH=CH-$, $-C(CH_3)=CH-$, $-C(CN)=CH-$, $-CCl=CCl-$, $-C(OH)=CH-$, $-CCl=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH=N-N=CH-$, $-C(CH_3)=N-N=C(CH_3)-$ oder $-CCl=N-N=CCl-$ bedeutet,
 Z^2 $-(CH_2)_r$ - oder $-CH_2-C_6H_4-CH_2$ - bedeutet,
 r eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,
 R^{101} bis R^{105} unabhängig voneinander C_6 - bis C_{10} -Aryl oder einen ggf. benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen
fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten, 10
 R^{107} , R^{109} , R^{113} und R^{114} unabhängig voneinander einen Rest der Formeln (CV) bis (CVII)



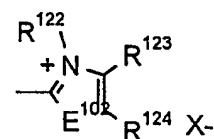
(CV),

15



(CVI),

25



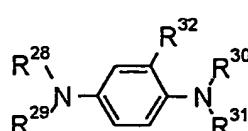
(CVII)

30

35

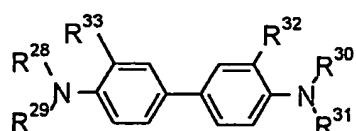
bedeuten,
 R^{108} , R^{115} und R^{116} unabhängig voneinander C_6 - bis C_{10} -Aryl oder einen Rest der Formel (CV) bedeuten,
 R^{110} bis R^{112} , R^{117} und R^{118} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Halogen oder Cyano bedeuten,
 E^{101} und E^{102} unabhängig voneinander O, S oder $N-R^{119}$ bedeuten,
 R^{119} und R^{122} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl
oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten,
 R^{106} , R^{120} , R^{121} , R^{123} und R^{124} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen,
Cyano, Nitro oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl bedeuten oder
 R^{120} , R^{121} bzw. R^{123} , R^{124} gemeinsam eine $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden und 40
 X^- ein unter den Bedingungen redox-inertes Anion bedeutet
Geeignete oxidierbare Substanzen RED_1 sind beispielsweise

45



(X),

50

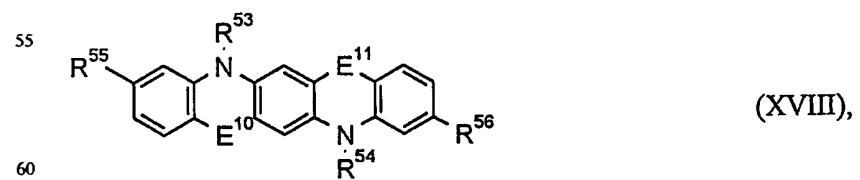
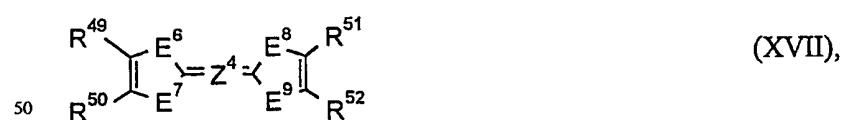
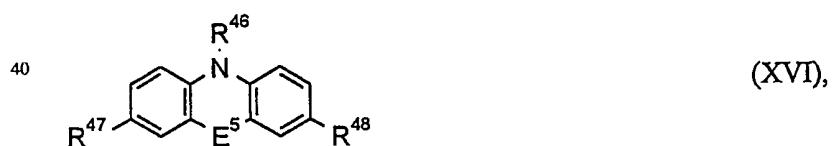
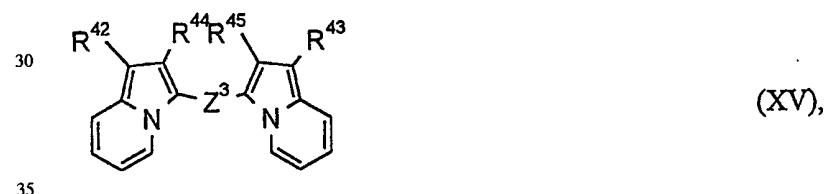
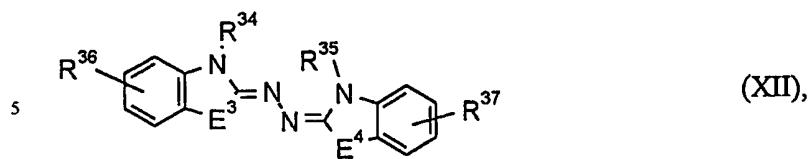


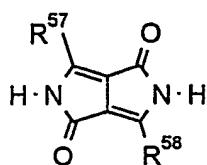
(XI),

55

60

65





(XIX),

5



(XX),

15

worin R²⁸ bis R³¹, R³⁴, R³⁵, R³⁸, R³⁹, R⁴⁶, R⁵³ und R⁵⁴ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aryl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten, R³², R³³, R³⁶, R³⁷, R⁴⁰, R⁴¹, R⁴² bis R⁴⁵, R⁴⁷, R⁴⁸, R⁴⁹ bis R⁵² und R⁵⁵ bis R⁵⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl, C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten und R⁵⁷ und R⁵⁸ zusätzlich einen aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls benzanneliert ist, bedeuten und R⁴⁸ zusätzlich NR⁷⁵R⁷⁶ bedeutet oder R⁴⁹, R⁵⁰ und/oder R⁵¹, R⁵² eine -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke bilden, Z³ eine direkte Bindung, eine -CH=CH- oder -N=N-Brücke bedeutet, =Z⁴ eine direkte Doppelbindung, eine =CH-CH= oder =N=N= Brücke bedeutet, E³ bis E⁵, E¹⁰ und E¹¹ unabhängig voneinander O, S, NR⁵⁹ oder C(CH₃)₂ bedeuten und E⁵ zusätzlich C=O oder SO₂ bedeutet, E³ und E⁴ unabhängig voneinander zusätzlich -CH=CH- bedeuten können, E⁶ bis E⁹ unabhängig voneinander S, Se oder NR⁵⁹ bedeuten, R⁵⁹, R⁷⁵ und R⁷⁶ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₈-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aryl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten, und R⁷⁵ zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder R⁷⁵ und R⁷⁶ in der Bedeutung von NR⁷⁵R⁷⁶ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bedeuten, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, R⁶¹ bis R⁶⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Cyan, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten und R⁶¹, R⁶² und R⁶⁷, R⁶⁸ unabhängig voneinander zusätzlich eine -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke bilden, und v eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 bedeutet.

Ebenfalls geeignet als RED₁ sind Anionen wie z. B. I⁻, I₃-, Br⁻, SCN⁻.

Über eine Brücke B verknüpfte, gegebenenfalls oligo- oder polymere Redoxsysteme sind beispielsweise solche der Formel

45



worin

Y und Z unabhängig voneinander für einen Rest OX₂ oder RED₁ stehen, wobei aber mindestens ein Y für OX₂ und mindestens ein Z für RED₁ steht,

wobei

OX₂ für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und RED₁ für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht,

B für ein Brückenglied steht,

c für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 steht, und

a und b unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen.

Vorzugsweise ist (a+b) · c ≤ 10 000.

Hierbei ist unter reversibel elektrochemisch reduzierbar oder oxidierbar gemeint, daß die Elektronenübertragung ohne oder auch mit Änderung des σ-Gerüsts erfolgen kann ganz im Sinne der oben genannten Definition der erfundungsgemäßen OX₂ und RED₁.

Insbesondere sind mit den elektrochromen Verbindungen der Formel (I) solche der Formeln



50



65



OX₂-(B-RED₁-B-OX₂)_d-B-RED₁ (Id)

gemeint,

5 worin

OX₂, RED₁ und B die oben angegebene Bedeutung haben und
d für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht.Mit OX₂ und RED₁ in den Formeln (I) und (Ia) bis (Id) sind insbesondere Reste der oben beschriebenen Redoxsysteme
10 der Formeln (II), (IIa) bis (IX), (CI) bis (CIV) und (X) bis (XX) gemeint, wobei die Bindung zum Brückenglied B über
einen der Reste R² bis R¹⁹, R²² bis R²⁷, R²⁸ bis R⁵⁸, R⁶¹, R⁶², R⁶⁷, R⁶⁸, R¹²² oder im Falle, daß einer der Reste E¹ oder E²
erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen, und15 B für eine Brücke der Formeln -(CH₂)_n- oder -[Y¹_s(CH₂)_m-Y²]_o-(CH₂)_p-Y³_q- steht, die durch C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis
C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert sein kann,15 Y¹ bis Y³ unabhängig voneinander für O, S, NR⁶⁰, COO, CONH, NHCONH, Cyclopentandiyl, Cyclohexandiyl, Phenyl-
len oder Naphthylen stehen,R⁶⁰ C₁- bis C₆-Alkyl, C₂- bis C₆-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,

20 m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeuten,

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet und

q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

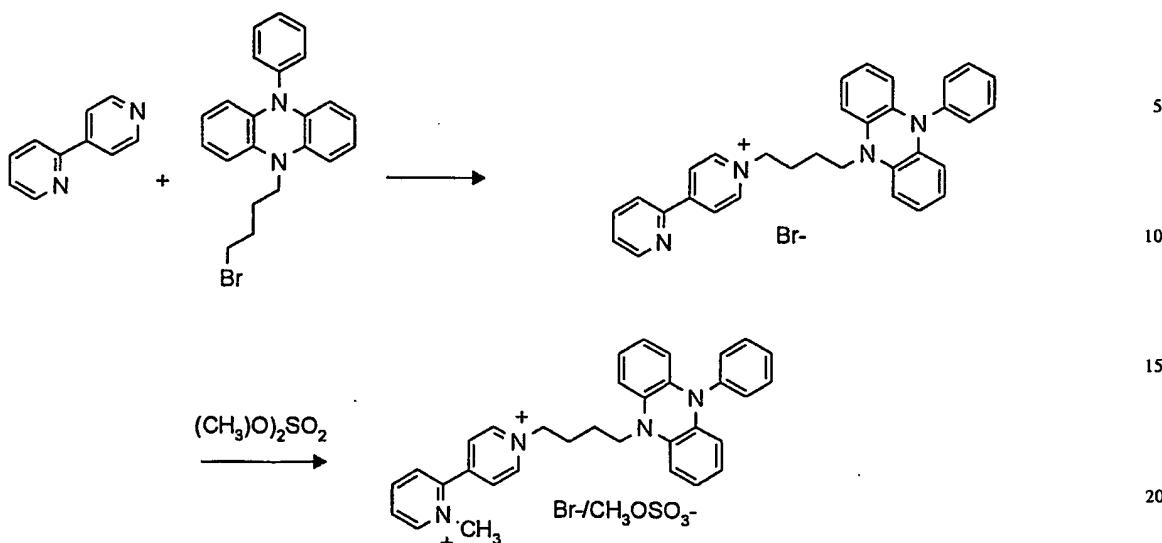
In einem anderen Typ oligo- oder polymerer Systeme können die Gruppierungen OX₂ und/oder RED₁ auch beispielsweise als Seitenketten an einer Hauptgruppe, beispielsweise einem Poly(meth)acrylat, Silikon, Polycarbonat, Polyurethan, Polyharnstoff, Polyester, Polyamid, Cellulose oder anderen oligo- oder polymeren Systemen angebunden sein.25 Beispiele für Metallsalze oder Metallkomplexe, die als OX₂ oder RED₁ eingesetzt werden können, sind Fe³⁺²⁺,
Ni³⁺²⁺, Co³⁺²⁺, Cu²⁺⁴⁺, [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, Fe₄[Fe(CN)₆]^{0/4-}, [Co(CN)₆]^{3-/4-}, [Fe(Cyclopentadienyl)₂]^{0/+}, Lu(Pc)^{2+ bis 2-} (Pc
= Phthalocyanin), Fe[Fe(CN)₆]^{0/1-}.Als Gegenionen für Metallionen und kationische Komplexe kommen alle redox-inerten Anionen X⁻, wie sie später
noch genauer beschrieben werden, in Frage, als Gegenionen der anionischen Komplexe alle redox-inerten Kationen M⁺
30 in Frage, beispielsweise Alkalimetalle oder quaternierte Ammoniumsalze wie Na⁺, K⁺, N(CH₃)₄⁺, N(C₄H₉)₄⁺,
C₆H₅CH₂N(CH₃)₃⁺ und andere.Ebenfalls bevorzugt ist eine elektrochrome Vorrichtung, die Mischungen der oben allgemein und bevorzugt genannten
elektrochromen Substanzen enthält. Beispiele für solche Mischungen sind (II) + (CI) + (XVI), (II) + (IV) + (XII), (Ia) +
(II) + (XVI), (Ia) + (CI), ohne daß dadurch irgendeine Einschränkung ausgedrückt werden soll.35 Die Mischungsverhältnisse sind in weiten Grenzen variabel. Sie erlauben die Optimierung eines gewünschten Farb-
tons oder Schwärzegrades und/oder die Optimierung der gewünschten Dynamik der Vorrichtung.In den oben genannten Substituentenbedeutungen sind Alkylreste, auch abgewandelte, wie z. B. Alkoxy- oder Aralkylreste,
vorzugsweise solche mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen, sofern nichts anderes ange-
geben ist. Sie können geradkettig oder verzweigt sein und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen wie C₁- bis C₄-
40 Alkoxy, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyano, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonyl oder COOH.Unter Cycloalkylresten werden vorzugsweise solche mit 3 bis 7 C-Atomen, insbesondere mit 5 oder 6 C-Atomen ver-
standen.

Alkenylreste sind vorzugsweise solche mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen.

45 Arylreste, auch solche in Aralkylresten, sind Phenyl oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Sie können durch
1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy,
C₁- bis C₆-Alkoxy carbonyl oder Nitro. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.50 Unter gegebenenfalls benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen
Ringen werden insbesondere Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Thiazol, Benzthiazol, Indol, Pyrazol,
Triazol, Thiophen, Isothiazol, Benzisothiazol, 1,3,4- oder 1,2,4-Thiadiazol, Pyridin, Chinolin, Pyrimidin und Pyrazin
verstanden. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor,
Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mono- oder Di-C₁- bis C₆-alkylamino, C₁- bis C₆-Alkoxy carbonyl, C₁- bis C₆-Al-
kylsulfonyl, C₁- bis C₆-Alkanoylamino, Phenyl oder Naphthyl. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.55 Die elektrochromen Substanzen sind entweder bekannt (Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44, (1980), An-
gew. Chem. 90, 927 (1978), Adv. Mater. 3, 225, (1991), DE-OS 39 17 323, J. Am. Chem. Soc. 117, 8528 (1995), J. C. S.
Perkin II 1990, 1777, DE-OS 44 35 211, EP-A 476.456, EP-A 476.457, DE-OS 40 07 058, J. Org. Chem. 57, 1849
(1992) und J. Am. Chem. Soc. 99, 6120, 6122 (1977) oder lassen sich analog herstellen. Die Verbindungen der Formel (I)
sind ebenfalls bekannt (WO 97/30134) oder lassen sich aus an sich bekannten Bausteinen beispielsweise nach folgendem
Schema synthetisieren:

60

65



Synthetisch bedingte Ionen wie Bromid werden im Anschluß gegen redox-inerte Ionen ausgetauscht.

Die erfindungsgemäße elektrochrome Anzeigevorrichtung enthält mindestens ein Lösungsmittel, in dem die elektrochromen Substanzen, gegebenenfalls ein Leitsalz und gegebenenfalls weitere Zusätze gelöst sind. Das Lösungsmittel kann auch gelförmig verdickt sein, beispielsweise durch Polyelektrolyte, porösen Feststoffe oder Nanopartikel mit großer aktiver Oberfläche.

Geeignete Lösungsmittel sind alle unter den gewählten Spannungen redox-inerten Lösungsmittel, die keine Elektrophile oder Nukleophile abspalten können oder selber als ausreichend starke Elektrophile oder Nukleophile reagieren und so mit den farbigen Radikalionen reagieren könnten. Beispiele sind Propylencarbonat, γ -Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Glutaronitril, Methylglutarnitril, 3,3-Oxydipropionitril, Hydroxypropionitril, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, 3-Methylsulfolan oder Mischungen davon. Bevorzugt sind Propylencarbonat und Mischungen davon mit Glutaronitril oder 3-Methylsulfolan.

Die erfindungsgemäße elektrochrome Lösung kann mindestens ein inertes Leitsalz enthalten. Insbesondere wenn wenigstens eine der Substanzen des Redoxpaars RED_1/OX_2 ionischer Natur ist, kann auf den Zusatz eines Leitsalzes verzichtet werden.

Als inertes Leitsalz sind Lithium-, Natrium- und Tetraalkylammoniumsalze geeignet, insbesondere letztere. Die Alkylgruppen können zwischen 1 und 18 C-Atome aufweisen und gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist Tetrabutylammonium. Als Anionen zu diesen Salzen, aber auch als Anionen X^- in den Formeln (II) bis (VI), (CI), (CII) und (CV) bis (CVII) in den Metallsalzen kommen alle redox-inerten, farblosen Anionen in Frage.

Beispiele sind Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Tetramethoxyborat, Tetrapropoxyborat, Tetraphenoxyborat, Perchlorat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Methansulfonat, Ethansulfonat, Tetradecansulfonat, Pentadecansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perfluorbutansulfonat, Perfluoroctansulfonat, Benzolsulfonat, Chlorbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, tert. Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Trifluormethylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluorosilicat, 7,8- oder 7,9-Dicarbanido-undecaborat(-1) oder (-2), die gegebenenfalls an den B- und/oder C-Atomen durch eine oder zwei Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Phenyl-Gruppen substituiert sind, Dodecahydro-dicarbadodecaborat(-2) oder B-Methyl-C-phenyl-dodecahydro-dicarbadodecaborat(-1).

Die Leitsalze werden vorzugsweise im Bereich 0 bis 1 mol/l eingesetzt.

Als weitere Zusätze können Verdicker eingesetzt werden, um die Viskosität der elektroaktiven Lösung zu steuern. Das kann Bedeutung haben zur Vermeidung von Segregation, d. h. der Bildung von streifiger oder fleckiger Farbbildung bei längerem Betrieb der elektrochromen Vorrichtung im eingeschalteten Zustand, und zur Steuerung der Ausbleichgeschwindigkeit nach Abschalten des Stroms.

Als Verdicker eignen sich alle für diesen Zweck üblichen Verbindungen wie z. B. Polyacrylat, Polymethacrylat (Lucitite L[®]), Polycarbonat oder Polyurethan.

Als weitere Zusätze für die elektrochrome Flüssigkeit kommen UV-Absorber in Frage. Beispiele sind UVINUL[®] 3000 (2,4-Dihydroxybenzophenon, BASF), SANDUVOR[®] 3035 (2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, Clariant), Tinuvin[®] 571 (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, Ciba), Cyasorb 24TM (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, American Cyanamid Company), UVINUL[®] 3035 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL[®] 3039 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL[®] 3088 (2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat, BASF), CHI-MASSORB[®] 90 (2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Ciba).

Bevorzugt sind die vier Letztergenannten. Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen von UV-Absorbern, beispielsweise der vier Letztergenannten. Bevorzugt ist die Mischung aus UVINUL[®] 3039 (BASF) und CHI-MASSORB[®] 90.

Die UV-Absorber werden im Bereich 0.01 bis 2 mol/l, vorzugsweise 0.04 bis 1 mol/l eingesetzt.

Die elektrochrome Lösung enthält die elektrochromen Substanzen OX_2 und RED_1 , insbesondere die der Formeln (I) bis (XX) und (CI) bis (CV) jeweils in einer Konzentration von mindestens 10^{-4} mol/l, vorzugsweise 0.001 bis 0.5 mol/l. Die Gesamtkonzentration aller enthaltenen elektrochromen Substanzen liegt vorzugsweise unter 1 mol/l.

Zum Betrieb der erfindungsgemäßen elektrochromen Anzeigevorrichtung wird eine konstante, gepulste oder in ihrer

Amplitude veränderliche, beispielsweise sinusrechteck- oder dreieckförmige veränderliche, Gleichspannung benutzt.

Es kann jedoch auch Wechselspannung verwendet werden, also eine Spannung, deren Polarität sich mit einer bestimmten Frequenz verändert. Diese Spannungsänderung kann in Rechteckform, Dreieckform, Sinusform oder in beliebig anderer Form erfolgen. Insbesondere können die Phasen entgegengesetzter Polarität unterschiedlich lang sein.

5 Die Frequenz der Wechselspannung bzw. der gepulsten bzw. der amplitudenveränderlichen Gleichspannung kann im Bereich von 10^{-2} bis 10^4 Hz, vorzugsweise 10^{-1} bis 10^3 Hz, besonders bevorzugt 10 bis 5×10^2 Hz liegen. Die Frequenz kann auch während des Betriebs veränderlich sein. Eine besonders bevorzugte Form der frequenzveränderlichen Wechselspannung sind die in Fig. 1 gezeigte rechteckförmige Wechselspannung, sowie Abwandlungen davon mit derselben Frequenzfolge, aber mit dreieck- oder sinusförmigem Verlauf.

10 Die Amplitude der angelegten Spannung hängt von der gewünschten Farbtiefe und von den Reduktions- bzw. Oxidationspotentialen der verwendeten OX_2 und RED_1 ab. Solche Potentiale können aus Topics in Current Chemistry, Volume 92, S. 1-44, (1980) oder Angew. Chem. 90, 927 (1978) oder der dort zitierten Literatur entnommen werden. Die Differenz der Reduktions- und Oxidationspotentiale ist ein Richtwert für die erforderliche Spannung, jedoch kann die elektrochrome Anzeigevorrichtung bereits bei niedrigerer oder auch mit höherer Spannung betrieben werden. In vielen Fällen,

15 z. B. bei Verwendung von OX_2 = Formel (II) oder (IV) und RED_1 = Formel (X), (XII), (XVI) oder (XVII) oder deren Verknüpfung über eine Brücke gemäß Formel (I), insbesondere Formel (Ia) bis (Id), liegt die zum Betrieb nötige Spannung ≤ 1 V. Solche elektrochromen Anzeigevorrichtungen können in einfacher Weise mit dem Strom aus photovoltaischen Siliciumzellen versorgt werden.

20 Wird die Spannung abgeschaltet, so entfärbt sich die erfindungsgemäße elektrochrome Anzeigevorrichtung wieder. Diese Löschung kann dadurch beschleunigt werden, daß die kontaktierten Segmente bzw. Platten kurzgeschlossen werden. Auch durch mehrmaliges Umpolen der Spannung, gegebenenfalls bei gleichzeitiger Verringerung der Spannung, kann die Anzeige sehr rasch gelöscht werden.

25 Durch Variation der Schichtdicke der elektrochromen Anzeigevorrichtung, der Viskosität der elektrochromen Lösung und/oder durch die Auswahl von elektrochromen Substanzen im Hinblick auf ihre Diffusions- oder Driftfähigkeit lassen sich die Einschalt- und Ausschaltzeiten der Anzeigevorrichtung in weiten Grenzen beeinflussen. So zeigen beispielsweise dünne Schichten kürzere Schaltzeiten als dicke. Die Größe der Moleküle des elektrochromen Mediums, insbesondere bei den über B verbrückten oder den oligo- oder polymeren Systemen beeinflusst die Diffusions- oder Driftfähigkeit. Je größer die Moleküle sind, desto geringer ist ihre Diffusions- und Driftfähigkeit. Auch der Ladungszustand der Moleküle beeinflusst die Driftfähigkeit. Je höher die Ladung bei gleicher Molekülgöße ist, desto größer ist die Driftgeschwindigkeit. Es lassen sich also schnell und langsam schaltbare Anzeigevorrichtungen bauen, die den jeweiligen Einsatzzwecken optimal angepaßt sind.

30 Die Anzeigevorrichtung kann in einem Stromspar- oder Refresh-Modus betrieben werden. Im Stromspar- oder Refresh-Modus wird die an der Anzeigevorrichtung anliegende Gleichspannung oder Wechselspannung immer wieder unterbrochen. In den spannungsfreien Phasen sind die Kontakte der Anzeigevorrichtung nicht leitfähig miteinander verbunden. Die Phasen mit Spannung und die spannungsfreien Phasen wechseln sich ab und können von gleicher oder unterschiedlicher Dauer sein. In einer bevorzugten Betriebsform sind die Phasen, in denen Spannung anliegt, kürzer als die Phasen ohne Spannung. Das Verhältnis kann zwischen 1 : 1,5 bis 1 : 30, vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 1 : 10 liegen. Die absolute Dauer der Phasen kann sehr unterschiedlich sein und hängt im wesentlichen von der Bauform der Anzeigevorrichtung ab. Mit zunehmender Viskosität des elektrochromen Mediums und/oder Schichtdicken der Anzeigevorrichtung kann die absolute Dauer der Phasen zunehmen. Bei Schichtdicken von 100 bis 400 μm kann die Phasendauer im Bereich von 0,5 bis 20 Sekunden liegen. Bei niedrig viskosem elektrochromem Medium und/oder bei geringen Schichtdicken der Anzeigevorrichtung, z. B. 5 bis 50 μm , kann die absolute Dauer unter einer Sekunde liegen, beispielsweise 0,001 bis 0,5 Sekunden, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Sekunden. Durch die spannungsfreien und damit stromlosen Phasen werden je nach Verhältnis der Phasenlängen erhebliche Mengen an elektrischem Strom eingespart. Bei einem Verhältnis von 1 : 9 werden z. B. 90% des Stroms im Vergleich zum Dauerbetrieb gespart. Durch die Bauart der Anzeigevorrichtung und die daran angepaßte absolute Phasenlänge wird ein Schwanken oder Flackern der Intensität der eingeschalteten elektrochromen Anzeigevorrichtung oder ihrer Segmente oder Pixel sowie eine Unschärfe der Segmente oder Pixel durch Diffusion während der spannungsfreien Phasen vermieden.

35 Die erfindungsgemäßen Anzeigevorrichtungen können als Segment- oder Matrixanzeigen in Uhren, Computern, Elektrogeräten, Elektronikgeräten wie Radios, Verstärker, Fernseher, CD-Player, in Zielanzeigen in Bussen und Zügen, in Abfahrts- oder Abfluganzeigen in Bahnhöfen und Flughäfen, in Flachbildschirme, in Zustandsanzeigen, wie Anzeigen des Ladezustands von Stromquellen, Anzeigen des Füllstands oder der Geschwindigkeit eingesetzt werden.

40 Weitere Anwendungen sind Scheiben wie Fensterscheiben, Trennscheiben oder Sichtschutzscheiben in Büros, Straßenfahrzeugen, Flugzeugen, Eisenbahnen, Bankschaltern, Türverglasungen, Motorrad- oder Pilotenhelmen, Verglasung von Haushaltsgeräten, Spiegel jeglicher Art wie plane, sphärische oder asphärische oder Kombinationen daraus für Straßenfahrzeuge und Eisenbahnen, sofern diese mindestens eine schaltbare, statische oder variable Anzeigevorrichtung enthalten. Mögliche Anzeigen in Trennscheiben können "Bitte nicht stören" oder "Schalter nicht besetzt" sein. In Auto-Spiegeln können z. B. die Außentemperatur, die Zeit, die Himmelsrichtung oder Störungen im Fahrzeug, wie Angaben über die Öltemperatur oder offene Türen, angezeigt werden.

60 Figuren und Beispiele

65 Es zeigen
Fig. 1 zeitlicher Verlauf einer an die elektrochrome Anzeigevorrichtung angelegten frequenzveränderlichen Wechselspannung;
Fig. 2 mit Anzeigesegmenten, Zuleitungen und Kontakten bedruckte Belichtungsmaske zur Herstellung der leitfähigen Segmente auf den Platten der Anzeigevorrichtung mittels UV-Belichtung von Photolack und anschließendem Ätzen;
Fig. 3 elektrochrome Anzeigevorrichtung mit isolierten elektrischen Leitungen in Aufsicht (a) und in Seitenansicht

(b);

Fig. 4 Anordnung von Anzeigesegmenten, Zuleitungen und Kontakten auf den beiden Platten einer elektrochromen Anzeigevorrichtung.

Beispiel 1

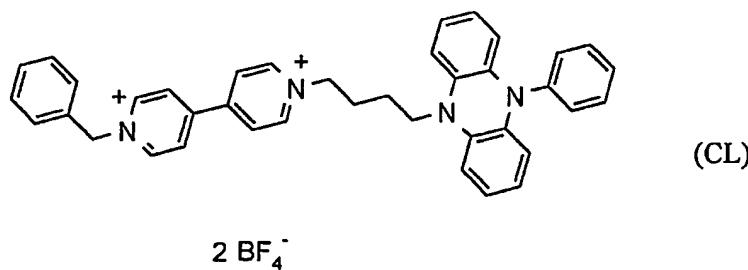
5

Eine mit ITO beschichtete Glasplatte wurde mit einem handelsüblichen Photolack, Positiv 20 der Firma Kontakt Chemie, Iffezheim, auf der beschichteten Seite besprüht und im Dunkeln bei 50 bis 70°C 1 h lang getrocknet. Dann wurde die Lackschicht mit einer Belichtungsmaske 1 bedeckt, die gemäß Fig. 2 schwarze Bereiche in Form von Anzeigesegmenten 14", Zuleitungen 13" und Kontakten 12" in einer transparenten Umgebung enthielt. Die Belichtungsmaske 1 wurde durch Bedrucken einer Folie nach einer im Computer erstellten Vorlage mit einem Laserdrucker hergestellt. Durch die Belichtungsmaske 1 wurde die Photolackschicht mit dem UV-Licht einer Quecksilber-Lampe (HBO 200W/2 der Firma Osram) 3 min belichtet. Die Folie wurde anschließend entfernt und die Lackschicht in einem Natronlaugebad (7 g Natriumhydroxid pro Liter Wasser) an den belichteten Stellen abgespült. Die so vorbereitete Glasplatte wurde in ein Bad aus 67 g $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$, 6 g $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$, 104 ml Wasser und 113 ml 37 gew.-proz. Salzsäure gelegt, wodurch die ITO-Schicht an den lackfreien, ehemals belichteten Stellen abgelöst wurde. Die verbliebene Lackschicht wurde mit Aceton entfernt. Die in Fig. 3(a) in Aufsicht und in Fig. 3(b) in Seitenansicht dargestellte Glasplatte 11 trug nach dieser Behandlung Flächensegmente 14, Leiterverbindungen 13 und Kontakte 12 aus ITO.

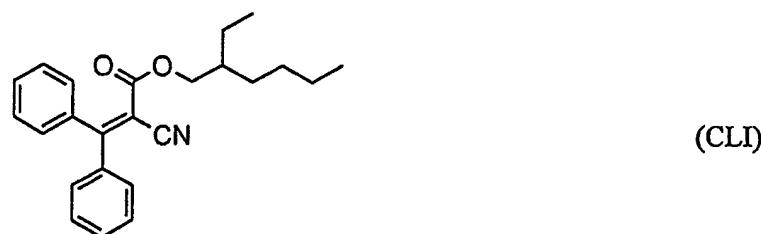
Auf der mit ITO leitfähig beschichteten und geätzten Seite der Platte 11 wurden die Zuleitungen 13 mit dem photohärtenden Epoxikleber DELO-Katiobond® 4594, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, mit einem Pinsel dünn bestrichen. In Fig. 3(a) ist diese Abdeckung der Zuleitungen 18 nur teilweise eingezeichnet. Beim Anstrich wurde die nähere Umgebung der Zuleitungen 13 ebenfalls mit dem Klebstoff abgedeckt, während die Flächensegmente 14 in ihrer ganzen Form frei von Klebstoff blieben. Die Aushärtung des Klebers erfolgte durch 10-minütiges Belichten mit Tageslicht in der Nähe eines Fensters und anschließend für 20 min bei 105°C ohne Belichtung.

Eine Mischung aus 97% photohärtendem Epoxikleber DELO-Katiobond® 4594, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, und 3% Glaskugeln mit 50 µm Durchmesser wurde ringsförmig 15 auf die mit ITO-beschichtete Seite einer zweiten Glasplatte 17 aufgetragen, wobei eine Öffnung 16 ausgespart wurde. Nun wurde die erste auf den Zuleitungen mit Klebstoff 18 isolierte Glasplatte 11 so auf die Kleberaupé gelegt, daß die ITO-Schichten der beiden Platten 11 und 17 einander zugewandt waren und eine Geometrie entstand, wie in Fig. 3(a) in Aufsicht und in Fig. 3(b) in Seitenansicht gezeigt. Die Aushärtung des Klebers erfolgte durch 10-minütiges Belichten mit Tageslicht in der Nähe eines Fensters und anschließend für 20 min bei 105°C ohne Belichtung.

Dann wurde die Zelle unter Stickstoffatmosphäre mit der Öffnung 16 nach unten senkrecht in eine Schale gestellt, die eine Lösung enthielt, die 0,06 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



und 0,4 molar an UV-Absorber der Formel



in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylencarbonat war. Dabei befand sich die Öffnung 16 der Zelle unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in der Schale. Die Schale mit der Zelle wurde in einem Exsiccator gestellt. Dieser wurde auf 0,05 mbar evakuiert und anschließend vorsichtig mit Stickstoff belüftet. Während der Belüftung stieg die elektrochrome Lösung in die Zelle hinein und füllte bis auf eine kleine Blase das gesamte Volumen aus. Die Zelle wurde aus der Lösung entnommen, unter Stickstoffatmosphäre an der Öffnung 16 gereinigt, indem sie mit einem Papiertuch abgeputzt wurde, und anschließend mit dem photohärtenden Epoxikleber DELO-Katiobond® 4594, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, verdickt mit 2% Kieselgel-Aerosil, verschlossen. Zuletzt wurde 10 min mit Tageslicht in der Nähe eines Fensters belichtet und bei Raumtemperatur über Nacht ausgehärtet.

Bei einer anderen Zelle wurde nach oben beschriebener Behandlung die Einfüllöffnung mit dem photochemisch härtbaren Acrylatkleber DELO-Photobond® 4497, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, verschlossen. Anschließend wurde 1 min unter einem Stickstoffstrom mit der Lampe DELOLUX® 03, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, die

DE 198 25 371 A 1

sich in einem Abstand von 8 cm zur verklebten Öffnung 16 befand, belichtet und bei Raumtemperatur über Nacht unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet.

Durch Anlegen einer Spannung von 0.9 V an die Kontakte 12 der Flächensegmente als Kathode und die nichtgeätzte zweite Platte 17 als Anode bildete sich rasch ein tief grünlich blaues Bild der kontaktierten Flächensegmente aus. Es 5 konnten so alle mittels sieben Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern tief grünlich blau auf blaßgelbem Untergrund erzeugt werden. Die Zuleitungen 13 färbten sich nicht. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild rasch wieder.

Beispiel 1a

10

Alternativ konnte die Zelle auch mit Wechselspannung (sinusförmig) von 1.5 V und 200 Hz betrieben werden. Die kontaktierten Flächensegmente färbten sich grünlich blau auf blaß gelbem Untergrund. Die Zuleitungen 13 färbten sich nicht.

15

Beispiel 1b

20

Alternativ konnte die Zelle auch mit einer Wechselspannung (Rechteck wechselnder Polarität von 1.5 V und 40 Hz) betrieben werden. Nach 1 s wurde 5 min lang die Spannung im Rhythmus 0.3 s/0.1 s aus- und eingeschaltet, wobei im ausgeschalteten Zustand die Kontakte offen waren. Die kontaktierten Flächensegmente färbten sich intensiv blaugrün auf blaß gelbem Untergrund und behielten Intensität und Randschärfe während der ganzen Versuchsdauer bei. Die Zuleitungen 13 färbten sich nicht.

Beispiel 2

25

Es wurde eine Zelle gebaut wie in Beispiel 1 beschrieben. Zur Abdeckung der Zuleitungen 13 wurde jedoch ein anderer Klebstoff verwendet:

30

Zweikomponenten-Epoxy-Kleber, KÖRAPOX® 439 der Fa. Körnerling, Pirmasens (Komponente A: Epoxid der Formel (CCIII) mit m statistisch = 2, Glycidylneodecanoat; Komponente B: Polyaminoimidazolin, Tetraethylpentamin, Triethylentetramin, Benzylalkohol, α,α' -Diamino-m-xylo, Phenol; A : B = 2 : 1 Gewichtsteile) wurde mit einem Pinsel dünn auf die Zuleitungen 13 aufgetragen. Dabei wurde die nähre Umgebung der Zuleitungen 13 ebenfalls mit dem Klebstoff abgedeckt, während die Flächensegmente 14 in ihrer ganzen Form frei von Klebstoff blieben. Nach 5 min Aushärtung bei Raumtemperatur wurde der Klebstoff für 20 min bei 150°C ausgehärtet.

35

Es war so eine Zelle (Fig. 3(a) und (b)) entstanden, bei der sich durch Anlegen einer Spannung von 0.9 V an die Kontakte 12 der Flächensegmente als Kathode und die nichtgeätzte zweite Platte 17 als Anode rasch ein tief grünlich blaues Bild der kontaktierten Flächensegmente ergab. Es konnten alle mittels sieben Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern tief grünlich blau auf blaßgelbem Untergrund erzeugt werden. Die Zuleitungen 13 färbten sich nicht. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild rasch wieder.

Beispiel 3

40

Es wurde eine Zelle gebaut wie in Beispiel 1 beschrieben. Zur Abdeckung der Zuleitungen 13 wurde jedoch ein anderer Klebstoff verwendet:

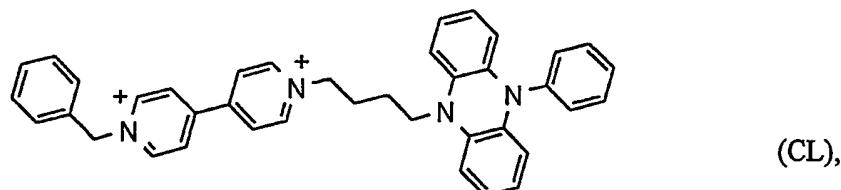
45

Eine Mischung aus 3 Teilen Trimethylolpropan-triacrylat, 5 Teilen Polyethylenglycol-400-diacrylat und 0,5 Gewichtsprozent UV-Initiator Darocur® 1173, E. Merck, Darmstadt, wurde mit einem Pinsel dünn auf die Zuleitungen 13 aufgetragen. Dabei wurde die nähre Umgebung der Zuleitungen 13 ebenfalls mit dem Klebstoff abgedeckt, während die Flächensegmente 14 in ihrer ganzen Form frei von Klebstoff blieben. Durch 1-minütiges Belichten mit der Lampe DELO-LUX® 03, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, die sich in einem Abstand von 30 cm von der Zelle befand, wurde der Klebstoff unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet.

50

Gefüllt wurde die Zelle nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode mit einer Lösung, die 0,03 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel

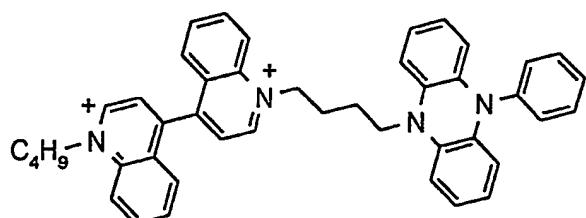
55



60

0,03 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel

65



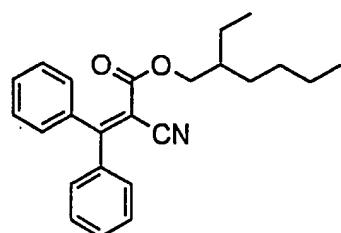
(CLII),

5

2 BF4-

10

0,1 molar an UV-Absorber der Formel

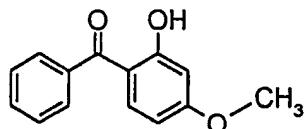


(CLI)

15

20

und 0,1 molar an UV-Absorber der Formel



(CLIII)

25

30

in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylenkarbonat war.

Es war so eine Zelle (Fig. 3(a) und (b)) entstanden, bei der sich durch Anlegen einer Spannung von 0.8 V an die Kontakte 12 der Flächensegmente als Kathode und die nichtgeätzte zweite Platte 17 als Anode rasch ein tief grünlich blaues Bild der kontaktierten Flächensegmente ergab. Es konnten alle mittels sieben Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern schwarz auf blaßgelbem Untergrund erzeugt werden. Die Zuleitungen 13 färbten sich nicht. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild rasch wieder.

Beispiel 4

40

Es wurde eine Zelle gebaut wie in Beispiel 1 beschrieben. Zur Abdeckung der aus der ITO-Schicht geätzten Zuleitungen 13 wurde jedoch anders als in Beispiel 1 vorgegangen:

Die Platte 11 wurde auf der mit ITO leitfähig beschichteten und geätzten Seite flächig mit dem photochemisch härtbaren Acrylatkleber DELO-Photobond® 4468, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, bestrichen. Durch eine Maske, die wie die Maske in Beispiel 1 hergestellt worden war, jedoch bis auf die Flächen der Zuleitungen 13" (Abb. 2) gänzlich schwarz war, wurde 3 min unter Stickstoffatmosphäre mit der Lampe DELOLUX® 03, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, die sich in einem Abstand von 8 cm von der Zelle befand, belichtet und anschließend für 3 h ohne Licht unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet. Die Platte 11 wurde mit Ethanol oder Aceton abgespült, wobei der außerhalb der Zuleitungen 13 nicht ausgehärtete Klebstoff entfernt wurde.

45

50

Es war so eine Zelle (Fig. 3(a) und 3(b)) entstanden, bei der sich durch Anlegen einer Spannung von 0.9 V an die Kontakte 12 der Flächensegmente als Kathode und die nichtgeätzte zweite Platte 17 als Anode rasch ein tief grünlich blaues Bild der kontaktierten Flächensegmente ergab. Es konnten alle mittels sieben Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern tief grünlich blau auf blaßgelbem Untergrund erzeugt werden. Die Zuleitungen 13 färbten sich nicht. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild rasch wieder.

55

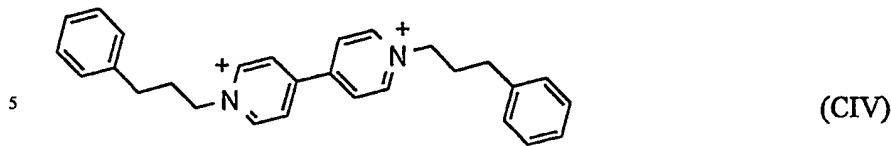
Beispiel 5

60

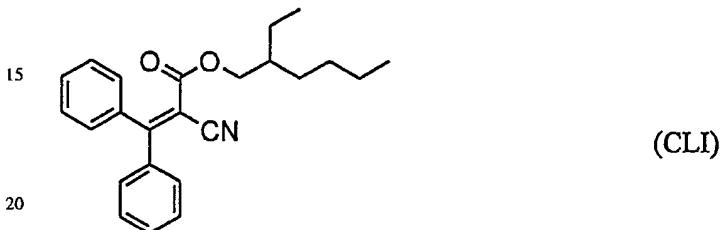
Es wurde eine Zelle gebaut wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Zelle wurde jedoch mit einer Lösung, die 0,06 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel

65



10 21 und 0,4 molar an UV-Absorber der Formel



in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylenkarbonat war, gefüllt.

25 Es war so eine Zelle (Fig. 3(a) und (b)) entstanden, bei der sich durch Anlegen einer Spannung von 1.5 V an die Kontakte 12 der Flächensegmente als Kathode und die nichtgeätzte zweite Platte 17 als Anode rasch ein tief blaues Bild der kontaktierten Flächensegmente ergab. Es konnten alle mittels sieben Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern tief blau auf farblosem Untergrund erzeugt werden. Die Zuleitungen 13 färbten sich nicht. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild rasch wieder.

30 Beispiel 5a

Alternativ wurde die Zelle mit einer Wechselspannung von 2 V und 100 Hz betrieben. Die kontaktierten Flächensegmente färbten sich darin ebenfalls blau auf farblosem Untergrund.

35 Beispiel 6

Es wurden zwei Platten 11 und 17' nach der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise geätzt (Fig. 4). Die isolierende Schicht wurde auf die Leitungen 13 und 13' entsprechend Beispiel 4 aufgebracht.

40 Dazu wurden die beiden Platten 11 und 17' auf der mit ITO leitfähig beschichteten und geätzten Seite flächig mit dem photochemisch härtbaren Acrylatkleber DELO-Photobond® 4468, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, bestrichen. Durch entsprechende Masken, die wie die Masken in Beispiel 1 hergestellt worden waren, bei denen jedoch nur die Kontakte 12 und die Flächensegmente 14 schwarz waren, wurde 3 min unter Stickstoffatmosphäre mit der Lampe DELO-LUX® 03, DELO Industrieklebstoffe, Landsberg, die sich in einem Abstand von 8 cm von der Zelle befand, belichtet und anschließend für 3 h ohne Licht unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet. Die Platten 11 und 17' wurden mit Ethanol oder 45 Aceton abgespült, wobei der nicht ausgehärtete Klebstoff von den Kontakten 12 und 12' und den Flächensegmenten 14 und 14' entfernt wurde.

Die elektrochrome Zelle wurden dann wie in Beispiel 1 beschrieben aus den beiden Platten zusammengebaut, wobei die Flächensegmente der beiden Platten deckungsgleich übereinander zu liegen kamen, und gefüllt.

50 Durch Anlegen einer Spannung von 0.9 V an die Kontakte 12 der Platte 11 als Kathode und an die Kontakte 12' der Platte 17' als Anode bildete sich rasch ein tief grünlich blaues Bild der kontaktierten Flächensegmente aus. Es konnten alle mittels sieben Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern tief grünlich blau erzeugt werden. Die Zuleitungen 13 und 13' färbten sich nicht. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild rasch wieder.

55 Beispiel 7

Es wurden zwei Platten 11 und 17' nach der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise geätzt. Bei beiden Platten 11 und 17' wurden mittels eines Klebebandes (Tesa-Bürofilm 5013, Fa. Beiersdorf) auf der jeweils leitfähig beschichteten Seite die Kontakte 12 und 12' und die Flächensegmente 14 und 14' abgeklebt.

60 Als Variante wurden die Platten 11 und 17' wie in Beispiel 1 beschrieben auf der leitfähig beschichteten Seite flächig mit dem Photolack Positiv 20 der Firma Kontakt Chemie, Iffezheim beschichtet. Mit Hilfe von Belichtungsmasken, die jeweils ein Abbild der Kontakte 12 bzw. 12' und der Flächensegmente 14 und 14' als tief schwarze Flächenelemente enthielten, wurden die Platten 11 und 17' so bedeckt, daß die Flächensegmente 14 bzw. 14' auf den Platten und ihr Abbild auf den Masken zur Deckung gebracht waren. Die so abgedeckten Platten 11 und 17' wurden durch die Belichtungsmasken wie in Beispiel 1 beschrieben belichtet. Anschließend wurde der Photolack wie in Beispiel 1 beschrieben an den belichteten Stellen entfernt.

65 Die so nach einer der beiden Varianten vorbereiteten Platten 11 und 17' wurden in einer Sputter-Apparatur BAS 410 der Fa. Balzers bei einem Vakuum von $< 10^{-6}$ mbar und einem Argondruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar mit SiO_2 besputtert, wobei

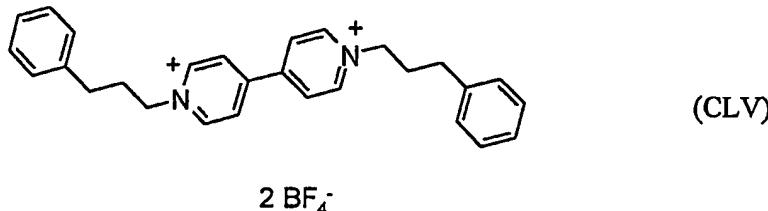
DE 198 25 371 A 1

die Heizleistung 1 kW und die Sputterrate 6 nm/min betrug. Die Schichtdicke des aufgesputterten SiO_2 betrug schließlich 200 nm.

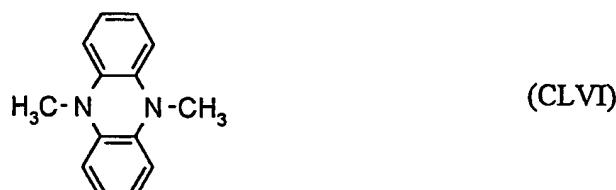
Dann wurde das Klebeband abgezogen bzw. der Photolack wie in Beispiel 1 beschrieben abgelöst.

Die Zelle wurde wie in Beispiel 1 beschrieben aus den beiden Platten zusammengebaut, wobei die Flächensegmente der beiden Platten deckungsgleich übereinander zu liegen kamen.

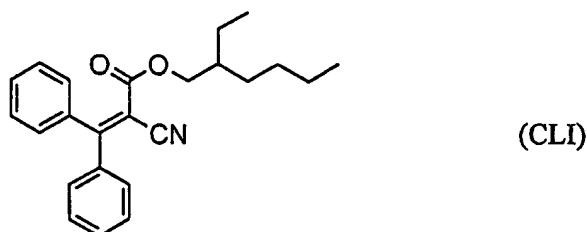
Nun wurde die Zelle unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre mit der Öffnung 16 nach unten senkrecht so in eine Schale gestellt, die eine Lösung enthielt, die 0,06 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



und 0,06 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



und 0,4 molar an UV-Absorber der Formel



in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylencarbonat war. Dabei befand sich die Öffnung 16 der Zelle unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in der Schale. Die Schale mit der Zelle wurde in einen Exsiccator gestellt, der auf 0,05 mbar evakuiert und anschließend vorsichtig mit Stickstoff belüftet wurde. Dabei stieg die elektrochrome Lösung in die Zelle hinein und füllte bis auf eine kleine Blase das gesamte Volumen aus. Die Zelle wurde aus der Lösung entnommen, unter Stickstoffatmosphäre an der Öffnung 16 gereinigt, indem sie mit einem Papiertuch abgeputzt wurde, und anschließend mit dem photohärtenden Epokkleber DELO-Katiobond® 4594, DELO Industriklebstoffe, Landsberg, verdickt mit 2% Kieselgel-Aerosil, unter Stickstoffatmosphäre verschlossen. Zuletzt wurde unter Stickstoffatmosphäre 10 min mit Tageslicht in der Nähe eines Fensters belichtet und bei Raumtemperatur über Nacht ausgehärtet.

Bei einer anderen Zelle wurde nach oben beschriebener Behandlung die Einfüllöffnung mit dem photochemisch härtbaren Acrylatkleber DELO-Photobond® 4497, DELO Industriklebstoffe, Landsberg, verschlossen. Anschließend wurde 1 min unter einem Stickstoffstrom mit der Lampe DELOLUX® 03, DELO Industriklebstoffe, Landsberg, die sich in einem Abstand von 8 cm zur verklebten Öffnung 16 befand, belichtet und bei Raumtemperatur über Nacht unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet.

Durch Anlegen einer Spannung von 0,9 V an die Kontakte 12 der Platte 11 als Kathode und an die Kontakte 12' der Platte 17' als Anode bildete sich rasch ein tief grünlich blaues Bild der kontaktierten Flächensegmente aus. Es konnten so alle mittels sieben Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern tief grünlich blau erzeugt werden. Die Zuleitungen 13 und 13' färbten sich nicht. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild rasch wieder.

Beispiel 7a

Alternativ wurde die Zelle auch mit Wechselspannung (sinusförmig) von 1,5 V und 200 Hz betrieben. Die kontaktierten Flächensegmente färbten sich grünlich blau auf blau gelbem Untergrund. Die Zuleitungen 13 und 13' färbten sich nicht.

Patentansprüche

1. Elektrochrome Anzeigevorrichtung, bestehend aus einem Paar Glas- oder Kunststoffplatten oder Kunststofffolien, von denen mindestens eine Platte oder Folie, vorzugsweise beide Platten oder Folien auf jeweils einer Seite mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen sind, von denen wenigstens eine Platte oder Folie und ihre leitfähige Beschichtung transparent sind, von denen die andere verspiegelt sein kann und von denen wenigstens bei einer der beiden Platten oder Folien die elektrisch leitfähige Schicht in getrennte, einzeln kontaktierte Flächensegmente, die jeweils eine elektrische Zuleitung von einer Kante der zugehörigen Platte oder Folie aufweisen, aufgeteilt ist, wobei die Platten oder Folien über einen Dichtungsring auf den Seiten ihrer leitfähigen Beschichtung zusammengefügt sind, und das Volumen, gebildet aus den beiden Platten oder Folien und dem Dichtungsring, mit einem elektrochromen Medium gefüllt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrischen Zuleitungen zu den Flächensegmenten von dem elektrochromen Medium elektrisch isoliert sind.

2. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrischen Zuleitungen zu den Flächensegmenten mit einer elektrisch isolierenden Schicht überzogen sind.

3. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch isolierende Schicht eine organische, makromolekulare Verbindung verwendet wird.

4. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als makromolekulare Verbindung ein Klebstoff oder Lack verwendet wird.

5. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Klebstoff ein thermisch oder photochemisch oder nach photochemischer Initiierung thermisch härtender Epoxikleber verwendet wird.

6. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als mit Licht härtender Klebstoff ein photochemisch härtender Acrylatkleber oder ein photochemisch oder nach photochemischer Initiierung bei Raumtemperatur härtender Epoxikleber verwendet wird.

7. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch isolierende Schicht eine anorganische Verbindung verwendet wird.

8. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch isolierende Schicht ein Oxid verwendet wird.

9. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch isolierende Schicht Siliziumdioxid verwendet wird.

10. Elektrochrome Anzeigevorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochrome Medium mindestens ein Paar von Redoxsubstanzen enthält, von denen eine reduzierbar und die andere oxidierbar ist, wobei beide farblos oder nur schwach gefärbt sind und nach Anlegen einer Spannung an die elektrochrome Vorrichtung die eine Substanz reduziert und die andere oxidiert wird, wobei wenigstens eine farbig wird und nach Abschalten der Spannung sich die beiden ursprünglichen Redoxsubstanzen wieder zurückbilden und die elektrochrome Vorrichtung sich entfärbt.

11. Verfahren zur Herstellung einer elektrochromen Anzeigevorrichtung aus Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flächensegmente und ihre Zuleitungen zuerst aus einer flächigen, leitfähigen Beschichtung herausgearbeitet werden oder auf die Platten oder Folien aufgebracht werden und anschließend die elektrisch isolierende Schicht auf die Zuleitungen aufgebracht wird.

12. Verfahren zur Herstellung einer elektrochromen Anzeigevorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch isolierende Schicht Klebstoff oder Lack auf die Zuleitungen aufgebracht wird, der nach dem Aufbringen ausgehärtet wird.

13. Verfahren zur Herstellung einer elektrochromen Anzeigevorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Licht härtender Klebstoff flächig auf die leitfähig beschichtete Seite der Platte oder Folie aufgetragen wird, die Flächensegmente der Zuleitungen belichtet werden, dabei der Klebstoff an den belichteten Stellen ausgehärtet wird und anschließend der nicht gehärtete Klebstoff an den unbelichteten Stellen entfernt wird.

14. Verfahren zur Herstellung einer elektrochromen Anzeigevorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch isolierende Schicht Siliziumdioxid auf die Zuleitungen aufgesputtet wird.

15. Betriebsweise einer elektrochromen Anzeigevorrichtung aus einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzeigevorrichtung mit konstanter, gepulster oder in ihrer Amplitude veränderlicher, vorzugsweise sinus-, rechteck- oder dreieckförmig veränderlicher Gleichspannung betrieben wird.

16. Betriebsweise einer elektrochromen Anzeigevorrichtung aus einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzeigevorrichtung mit Wechselspannung betrieben wird, deren Spannungsverlauf sinus-, rechteck- oder dreieckförmig ist.

17. Betriebsweise einer elektrochromen Anzeigevorrichtung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Frequenz der Wechselspannung oder der gepulsten Gleichspannung im Bereich von 10^{-2} bis 10^4 Hz, vorzugsweise von 10^{-1} bis 10^3 Hz, besonders bevorzugt von 10 bis 5×10^2 Hz liegt.

18. Betriebsweise einer elektrochromen Anzeigevorrichtung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Frequenz der Wechselspannung oder der gepulsten Gleichspannung über die Zeit veränderlich ist.

19. Betriebsweise einer elektrochromen Anzeigevorrichtung aus einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem Stromspar- oder Refresh-Modus betrieben wird, in dem der Betrieb mit Gleichspannung gemäß Anspruch 15 oder der Betrieb mit Wechselspannung gemäß Anspruch 16 immer wieder unterbrochen wird, so daß in den spannungsfreien Phasen keine Spannung an den Kontakten anliegt und die Kontakte während dieser spannungsfreien Phasen offen sind.

20. Betriebsweise einer elektrochromen Anzeigevorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasen mit Spannung kürzer als die spannungsfreien Phasen sind und das Verhältnis der Dauer der Phasen mit Spannung zur Dauer der spannungsfreien Phasen zwischen 1 : 1,5 und 1 : 30, vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 1 : 10 liegt.

21. Elektrochrome Substanz der Formel

Y-[(-B-Z-)_a-(-B-Y-)_b-]_c-B-Z (I),

worin

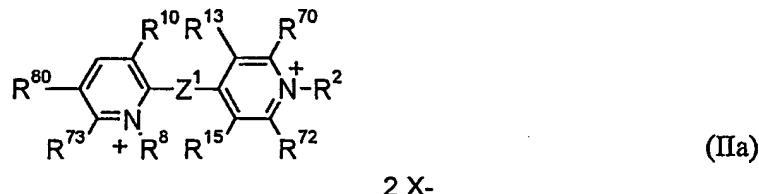
Y und Z unabhängig voneinander für einen Rest OX₂ oder RED₁ stehen, wobei aber mindestens ein Y für OX₂ und mindestens ein Z für RED₁ steht,

wobei

OX₂ für den Rest der Formel (IIa)

5

10



15

steht,

worin

R² und R⁸ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aral-
kyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten,R¹⁵ Wasserstoff bedeutet,R¹⁰, R¹³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine -(CH₂)₂- , -(CH₂)₃- oder -CH=CH-Brücke bedeu-
ten,

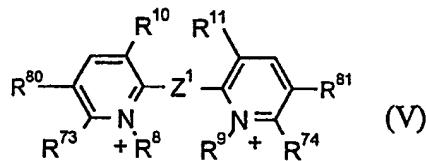
20

R⁷⁰, R⁷², R⁷³ und R⁸⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten oderR⁷⁰, R¹³ und/oder R⁷³, R⁸⁰ gemeinsam eine -CH=CH-CH=CH-Brücke bilden,Z¹ eine direkte Bindung, -CH=CH-, -C(CH₃)=CH-, -C(CN)=CH-, -CCl=CCl-, -C(OH)=CH-, -CCl=CH-, -C≡C-, -
CH=N-N=CH-, -C(CH₃)=N-N=C(CH₃)- oder -CCl=N-N=CCl- bedeutet, und

25

X⁻ ein Anion bedeutet

30

oder OX₂ für den Rest der Formel (V)

35

40

steht,

worin

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aral-
kyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten,

45

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine -(CH₂)₂- , -(CH₂)₃- oder -CH=CH-Brücke bedeu-
ten,R⁷³, R⁸⁰ und/oder R⁷⁴; R⁸¹ gemeinsam eine -CH=CH-CH=CH-Brücke bilden,

50

Z¹ eine direkte Bindung, -CH=CH-, -C(CH₃)=CH-, -C(CN)=CH-, -CCl=CCl-, -C(OH)=CH-, -CCl=CH-, -C≡C-, -
CH=N-N=CH-, -C(CH₃)=N-N=C(CH₃)- oder -CCl=N-N=CCl- bedeutet, und

55

X⁻ ein Anion bedeutet,RED₁ für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht,

B für ein Brückenglied steht,

wobei die Bindung von den Resten der Formeln (IIa) oder (V) zur Brücke B über einen der Reste R², R⁸ und/oder R⁹
erfolgt und diese Reste dann für eine direkte Bindung stehen,

55

c für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 steht, und

a und b unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen.

22. Elektrochrome Substanz der Formeln

OX₂-B-RED₁ (Ia),

60

OX₂-B-RED₁-B-OX₂ (Ib),RED₁-B-OX₂-B-RED₁ (Ic), oder

65

OX₂-(B-RED₁-B-OX₂)_a-B-RED₁ (Id)

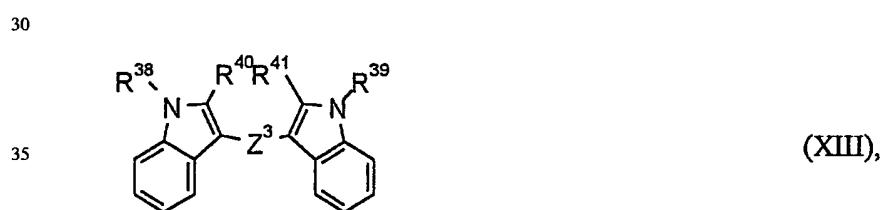
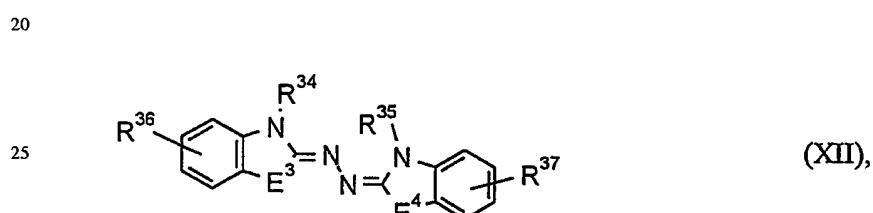
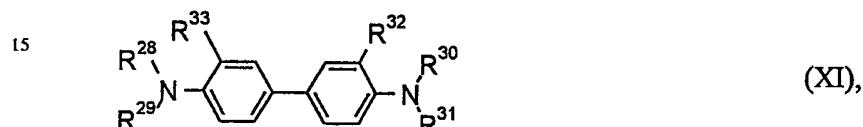
worin

DE 198 25 371 A 1

OX₂, RED₁ und B die in Anspruch 21 angegebene Bedeutung haben und d für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht.

23. Elektrochrome Substanz gemäß Anspruch 21 oder 22,
worin

5 OX₂, a, b, c und d die in Anspruch 21 und 22 angegebene Bedeutung besitzt,
RED₁ für einen Rest der Formeln



30

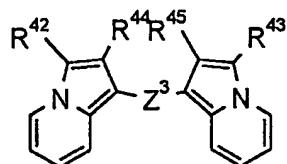
45

50

55

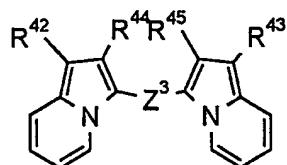
60

65



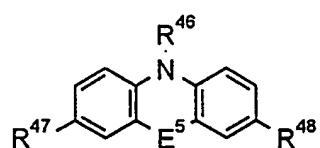
(XIV),

5



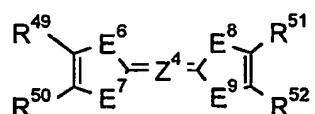
(XV),

15



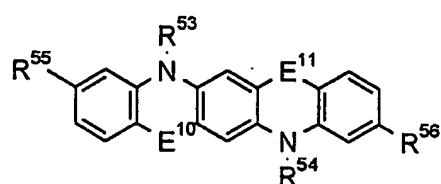
(XVI),

25



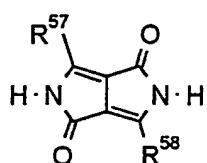
(XVII),

30



(XVIII),

40



(XIX),

50



(XX),

55

60

worin

R^{28} bis R^{31} , R^{34} , R^{35} , R^{38} , R^{39} , R^{46} , R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten, R^{32} , R^{33} , R^{36} , R^{37} , R^{40} , R^{41} , R^{42} bis R^{45} , R^{47} , R^{48} , R^{49} bis R^{52} und R^{55} bis R^{58} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonyl, C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten und R^{57} und R^{58} zusätzlich einen aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen

65

DE 198 25 371 A 1

Ring, der gegebenenfalls benzanneliert ist, bedeuten und R⁴⁸ zusätzlich NR⁷⁵R⁷⁶ bedeutet oder R⁴⁹; R⁵⁰ und/oder R⁵¹; R⁵² eine -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke bilden, Z³ eine direkte Bindung, eine -CH=CH- oder -N=N-Brücke bedeutet, =Z⁴= eine direkte Doppelbindung, eine =CH-CH= oder =N-N=-Brücke bedeutet, 5 E³ bis E⁵, E¹⁰ und E¹¹ unabhängig voneinander O, S, NR⁵⁹ oder C(CH₃)₂ bedeuten und E⁵ zusätzlich C=O oder SO₂ bedeutet, E³ und E⁴ unabhängig voneinander zusätzlich -CH=CH- bedeuten können, E⁶ bis E⁹ unabhängig voneinander S, Se oder NR⁵⁹ bedeuten, R⁵⁹; R⁷⁵ und R⁷⁶ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₈-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis 10 C₁₅-Aralkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten, und R⁷⁵ zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder R⁷⁵ und R⁷⁶ in der Bedeutung von NR⁷⁵R⁷⁶ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bedeuten, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, R⁶¹ bis R⁶⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Cyan, C₁- bis C₄-Alkoxy- 15 carbonyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten und R⁶¹; R⁶² und R⁶⁷; R⁶⁸ unabhängig voneinander zusätzlich eine -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke bilden, und v eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 bedeutet, 20 wobei die Bindung zum Brückenglied B über einen der Reste R², R⁸, R⁹, R²⁸ bis R⁵⁸, R⁶¹, R⁶², R⁶⁷, R⁶⁸ oder im Falle, daß einer der Reste E¹ oder E² für NR¹ oder einer der Reste E³ bis E¹¹ für NR⁵⁹ steht, über R¹ bzw. R⁵⁹ erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen, und B für eine Brücke der Formeln -(CH₂)_n- oder -[Y¹-(CH₂)_m-Y²]_o-(CH₂)_p-Y³-q- steht, die durch C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert sein kann, 25 Y¹ bis Y³ unabhängig voneinander für O, S, NR⁶⁰, COO, CONH, NHCONH, Cyclopentandiyl, Cyclohexandiyl, Phenylen oder Naphthylen stehen, R⁶⁰ C₁- bis C₆-Alkyl, C₂- bis C₆-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeutet, n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet, 30 m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeuten, o eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet und q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

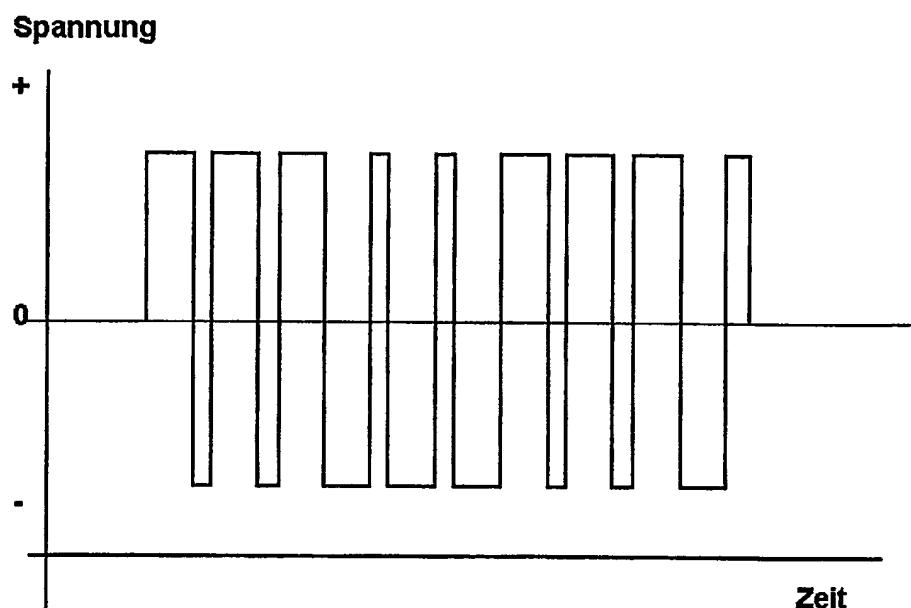


Fig. 1

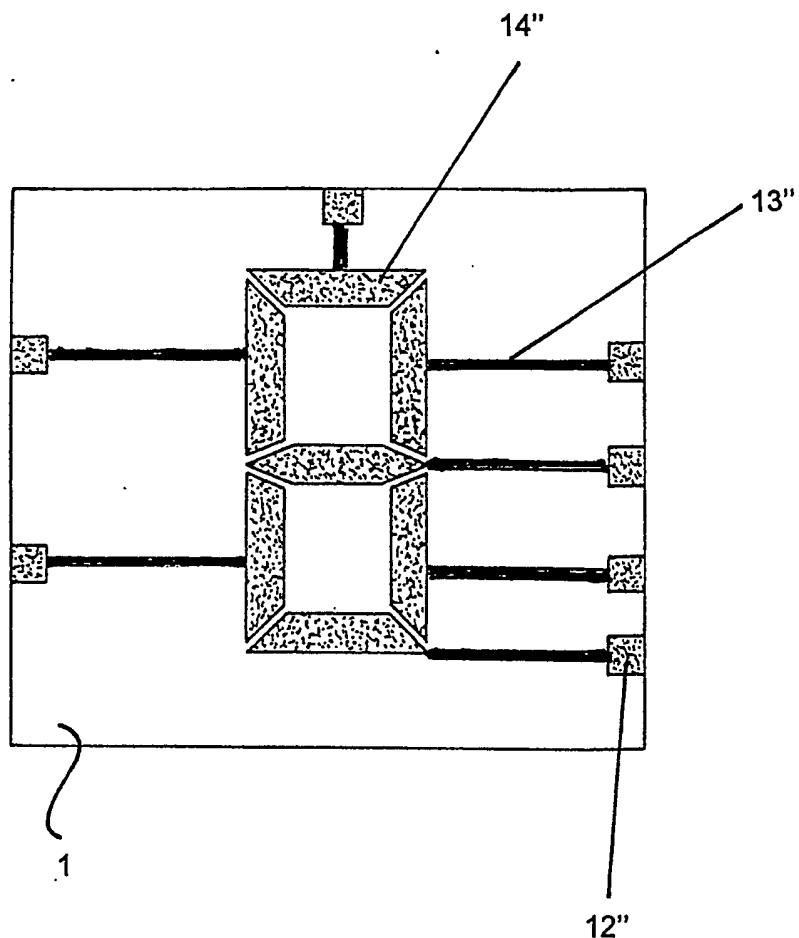


Fig. 2

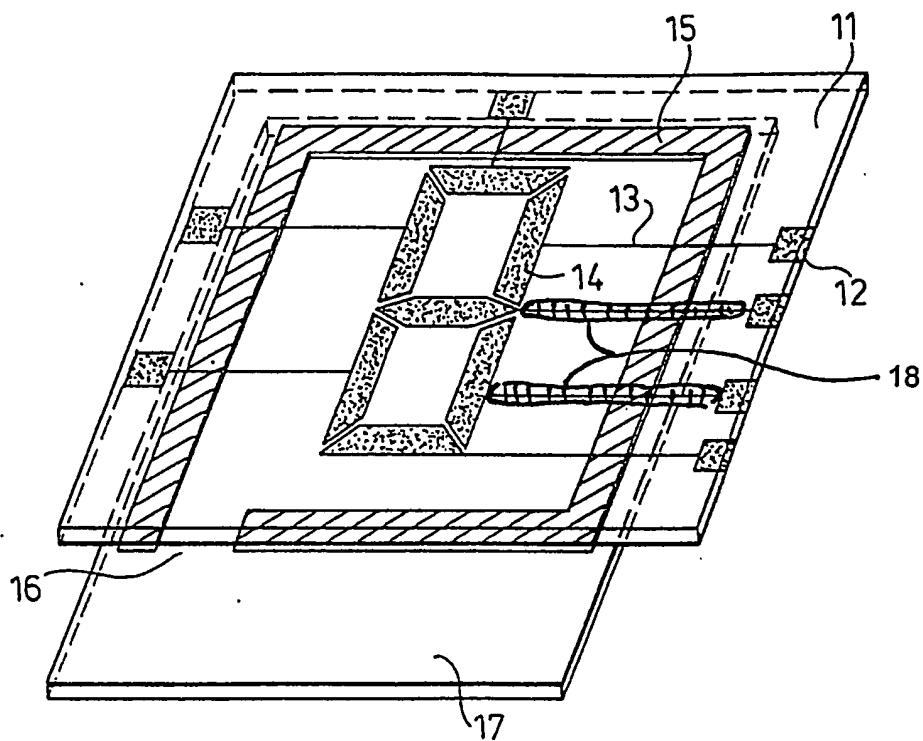


Fig. 3(a)

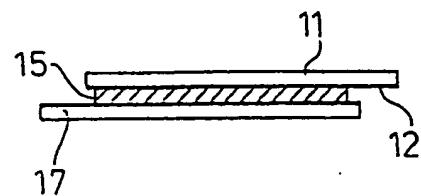


Fig. 3(b)

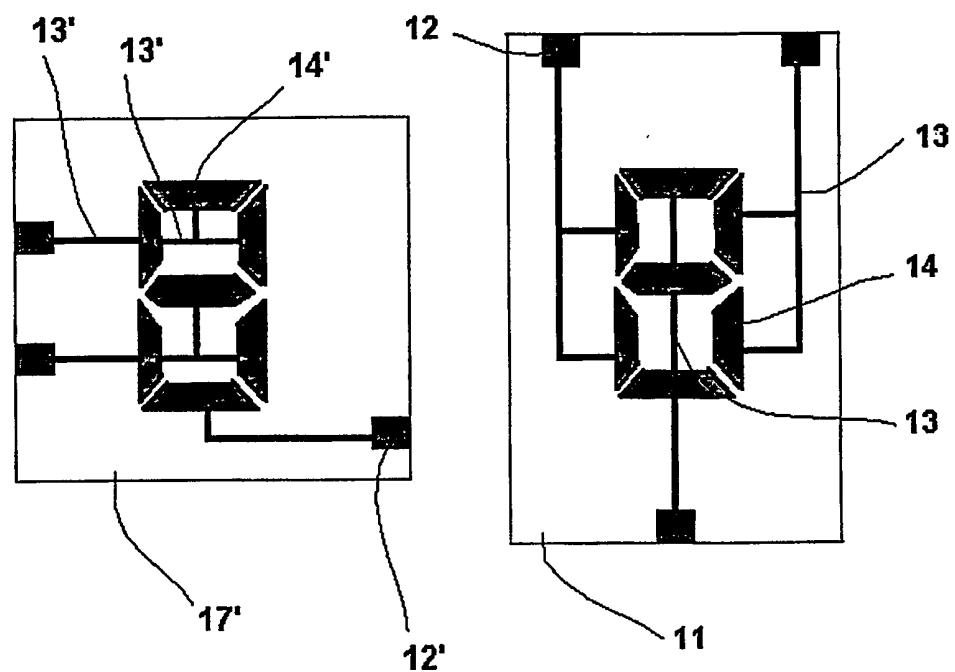


Fig. 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)